SIMULTANE MESSUNG DER THERMODYNAMISCHEN UND ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN VON QUECKSILBER UND INDIUMAMALGAMEN BIS 1620°C UND 2700 BAR

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

GÖTZ SCHÖNHERR
aus Ettlingen/Baden

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

SIMULTANE MESSUNG DER THERMODYNAMISCHEN UND ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN VON QUECKSILBER UND INDIUMAMALGAMEN BIS 1620°C UND 2700 BAR

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

GÖTZ SCHÖNHERR
aus Ettlingen/Baden

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg / Lahn als Dissertation angenommen am 30. Juni 1978
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1978
Berichterstatter: Prof. Dr. F. Hensel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Bäßler

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

ZUSAMMENFASSUNG

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

2. PRINZIP DER MESSANORDNUNG 4

2.1 Dichte 5
2.2 Messung der Leitfähigkeit und Kontrolle der eventuell auftretenden Thermodiffusion 7

3. BESTIMMUNG DER LEITFÄHIGKEIT UND IHRES TEMPERATURKOEFFIZIENTEN BEI 1 BAR UND 90°C 9

3.1. Meßzelle 9
3.2. Messung und Meßergebnisse 9

4. APPARATUR 11

4.1. Meßteil 11
4.2. Hochtemperaturteil 17
4.3. Hochdruckteil 18
4.4. Meß- und Regelelektronik 19

5. MESSVERFAHREN 22

5.1. Vorbereitung der Messung 22
5.2. Durchführung der Messung 23
5.3. Dichte 24
5.4. Leitfähigkeit 28

6. MESSERGEBNISSE, VERGLEICH MIT ANDEREN AUTOREN UND FEHLERDISKUSSION 29

6.1. Meßergebnisse 29
6.2. Vergleich mit anderen Autoren 48
6.3. Fehlerdiskussion 51

7. DISKUSSION 55

7.1. Zustandsgleichung des reinen Quecksilbers 58
7.2. Leitfähigkeit des reinen Quecksilbers und der Amalgame 71
7.3. Einfluß von Indium auf die P-V-T-Daten 79

VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN 87

LITERATURVERZEICHNIS 88

ZUSAMMENFASSUNG

An Quecksilber und an Indiumamalgamen mit verschiedenen Indiumkonzentrationen (bis 2.8 At-% Indium) wurden simultane Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Dichte bei Temperaturen bis zu 1620°C und Drücken bis zu 2700 bar durchgeführt. Dazu wurde eine neue Meßapparatur gebaut, die eine genaue Bestimmung der Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Messung der Dichte ermöglicht. Die Messungen wurden wegen der hohen Drücke in einem innenbeheizten Autoklaven durchgeführt.

Die Dichten wurden über einen Bereich von 6.4 g/cm^3 bis 12.8 g/cm^3 bestimmt. Die entsprechenden Leitfähigkeiten lagen zwischen $5\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ und $9200\,\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Der Einfluß des Metall- Nichtmetallübergangs auf die P-V-T-Daten des reinen Quecksilbers wurde im Rahmen des Hartkugelmodells diskutiert. Für die Amalgame wurden im Bereich des Metall- Nichtmetallübergangs große Exzessvolumen beobachtet. Das partielle Molvolumen des Indiums ist negativ und wird bei Annäherung an den kritischen Punkt des reinen Quecksilbers sehr groß. Es wurden Werte bis zu - 1000 cm^3/Mol ermittelt.

Die Leitfähigkeiten sowohl des reinen Quecksilbers wie der Amalgame wurden mit Hilfe des von Mott entwickelten Modells für den Metall- Nichtmetallübergang diskutiert.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546807_0038

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Metall-Nichtmetallübergänge sind in den vergangenen Jahren an einer Reihe von fluiden Systemen untersucht worden. Bekannte Beispiele sind die Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen (L1,L2), Lösungen von Metallen in ihren Salzen (L3,L4,L5) und expandierte fluide Metalle (L6,L7,L8,L9). Während bei den Zweikomponentensystemen immer noch der Einfluß des Lösungsmittels auf die elektrischen und thermodynamischen Eigenschaften berücksichtigt werden muß, bieten die expandierten Metalle die Möglichkeit, den Metall-Nichtmetallübergang direkt bei konstanter Temperatur als Funktion des interatomaren Abstands zwischen den Metallatomen zu beobachten. Dazu ist es allerdings nötig, die Dichte des Metalls oberhalb seiner kritischen Temperatur durch Kompression oder Expansion zu variieren, um die beim Phasenübergang Flüssigkeit-Dampf auftretende diskontinuierliche Dichteänderung zu vermeiden. Die kritische Temperatur ist für Metalle jedoch sehr hoch - einige Beispiele sind in Tabelle 1 gegeben -, so daß nur für die vier Metalle mit den niedrigsten kritischen Temperaturen, Cäsium (L10,L11), Rubidium (L12,L13), Kalium (L14,L15) und Quecksilber, Untersuchungen bei überkritischen Bedingungen durchgeführt wurden.
Besonders intensiv untersucht wurde das zweiwertige Quecksilber durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit (L16-L17), der Thermokraft (L18-L20), der Viskosität(L21), des Halleffekts (L22), des Knightshifts (L23), der optischen Absorption (L24,L25) und teilweise der Dichte (L26 -L29). Wie bei allen zweiwertigen Metallen werden bei Expansion des Volumens Leitungsband und Valenzband schmaler, und die für den metallischen Zustand notwendige Überlappung dieser beiden Bänder verschwindet bei genügend großer Expansion.
Alle oben genannten Eigenschaften werden durch den

dadurch hervorgerufenen Metall-Nichtmetallübergang entscheidend beeinflußt. Sie zeigen teils drastische Änderungen in einem Dichtebereich von ca. 11 g/cm^3 bis 7 g/cm^3 von typisch metallischen zu typisch nichtmetallischen Werten (L9).
Zur Interpretation des Metall-Nichtmetallübergangs ist es wünschenswert, die verschiedenen Eigenschaften direkt als Funktion der Dichte, d.h. des mittleren zwischenatomaren Abstands, bei möglichst konstanter Temperatur zu diskutieren. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, daß die jeweiligen Eigenschaften und die Dichte immer nur als Funktion von Druck und Temperatur getrennt gemessen wurden. Die Zuordnung der beiden Größen ist dann mit einem großen Fehler verbunden, da vor allem die Temperaturmessung bei den extremen Bedingungen mit einem großen Fehler behaftet ist. In Bereichen starker Temperaturabhängigkeit von Dichte und z.B Leitfähigkeit können so Zuordnungsfehler auftreten, die mehr als 100 % betragen. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit eine simultane Messung von Dichte und elektrischer Leitfähigkeit bis zu überkritischen Bedingungen durchgeführt.

Zusätzlich ist die genaue Kenntnis der P-V-T-Daten für jede Substanz wichtig. Für ein metallisches System ist diese Kenntnis aber von besonderem Interesse, da der Metall-Nichtmetallübergang von einer Änderung des Typs der zwischenatomaren Wechselwirkung von metallischer Bindung zu van der Waals-Bindung begleitet wird. Dies muß sich in den thermodynamischen Daten, also auch den P-V-T-Daten, bemerkbar machen.
Daher wurde versucht, die P-V-T-Daten mit möglichst hoher Genauigkeit zu erhalten, um Rückschlüsse auf die zwischenatomaren Wechselwirkungen ziehen zu können.

Für eine solche Diskussion reicht die Genauigkeit der bisher vorliegenden Daten (L27,L29) nicht aus.

Da bei all den weiter oben genannten Eigenschaften die Zahl der freien Elektronen des Systems entscheidenden Einfluß hat, sollte als weiteres der Einfluß der Zugabe von Exzesselektronen zu reinem Quecksilber untersucht werden. Dazu wurde dem zweiwertigen Quecksilber ein dreiwertiges Metall zulegiert. Es wurde Indium gewählt, da es beim Mischen mit Quecksilber bei Raumtemperatur nahezu ideales Verhalten zeigt, d.h. es treten keine großen Volumeneffekte auf (L32).
Auch für die Legierungen wurden Leitfähigkeiten und Dichten simultan als Funktion von Druck und Temperatur bestimmt, um sicherzustellen, daß ein eindeutiger Vergleich der Meßgrößen der Amalgame und des reinen Quecksilbers möglich ist.

Es mußte daher eine Apparatur entwickelt werden, mit der eine Messung der Leitfähigkeit und der Dichte bei Temperaturen bis 1650°C und Drücken bis 2700 bar möglich ist.

Tabelle 1
Kritische Temperaturen einiger Metalle

Hg	1765 K	
Cs	2020 K	
Rb	2100 K	
K	2200 K	
Fe	10000 K	(geschätzt)
Wo	25000 K	(geschätzt)

2. PRINZIP DER MESSANORDNUNG

Für die in der Einleitung näher begründete simultane Messung von Leitfähigkeit und Dichte bei möglichst gleicher Temperatur und gleichem Druck muß die Messung der beiden Größen in derselben Zelle erfolgen. Für die Dichtemessung soll dabei das Zellvolumen möglichst groß sein, da die Meßgenauigkeit bei dem gewählten, weiter unten beschriebenen Meßverfahren wesentlich von der Größe des Volumens der Meßzelle abhängt. Man muß dabei allerdings berücksichtigen, daß es in einer großen Zelle schwieriger ist, Temperaturhomogenität zu erreichen, als in einer kleinen. Für die Leitfähigkeitsmessung an Substanzen mit hoher Leitfähigkeit, z.B. Metallen, ist dagegen eine möglichst große Zellkonstante des Widerstands ($K = L/F$, L = Länge der Zelle, F = Querschnittsfläche der Zelle) bei dem gewählten Meßprinzip wünschenswert, um ein günstiges Meßsignal zu erhalten.

Um beide Bedingungen zu erfüllen, wurde in das Zentrum der relativ großen Dichtemeßzelle (Volumen ca. 3 cm^3) eine kleine Leitfähigkeitsmeßzelle (Volumen ca. 0.003 cm^3) aus Korund mit vier Elektroden aus Molybdän eingesetzt (Zellkonstante für Widerstand : ca. 30 cm^{-1}).

Da kein Werkstoff zur Verfügung steht, der den nötigen Druck von mehr als 2000 bar bei gleichzeitigen Temperaturen von mehr als 1600°C aufnimmt, mußten die Zellen, die das Amalgam enthielten, in einen innenbeheizten Autoklaven eingebaut werden. Die Meßzelle ist zur Innenwand des Autoklaven thermisch isoliert. Der Autoklav wird mit Argon gefüllt, das unter dem gleichen Druck wie das Amalgam in der Zelle steht. Dadurch tritt keine Druckbelastung der Zelle auf.

Die Wahl der Werkstoffe für die Meßzellen wurde außer von der Temperatur im wesentlichen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Meßsubstanz beeinflußt. Als Material für die Meßzellen wurde Korund und Molybdän gewählt.

Um eine Verunreinigung des Amalgams durch das Druckgas zu verhindern, wurde die gesamte Zelle mit einem Faltenbalg, über den der Druck zwischen Argon und Meßsubstanz übertragen werden kann, verschlossen. Als Material für den Faltenbalg wurde Teflon verwendet. Dadurch kann der Differenzdruck zwischen dem Amalgam innerhalb des Balgs und dem die Zelle umgebenden Druckgas sehr gering gehalten werden, da die Kräfte, die zur Verformung eines Teflonbalgs benötigt werden, sehr gering sind.

Im Folgenden wird das Prinzip der benutzten Dichte- und Leitfähigkeitsmessung erklärt.

2.1. Dichte

Für die Messung der Dichte sind in der Literatur eine Vielzahl von Methoden beschrieben (L13,L19,L35).
In der vorliegenden Arbeit soll ein Verfahren gewählt werden, das direkt die Dichte durch Bestimmung der Masse und des Volumens mißt. Dabei kommt eine direkte Beobachtung des Meniskus der Flüssigkeit in der Zelle bei den vorliegenden Bedingungen, bei denen sich die Meßsubstanz teilweise bei überkritischen Bedingungen befindet, nicht in Betracht. Für eine direkte Messung kamen daher noch zwei Methoden in Frage :
1.) Die Messung der Volumenänderung einer bestimmten Menge Substanz oder die Messung der Massenänderung eines bestimmten Volumens in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

2.) Ein isochores Meßverfahren, bei dem man die Masse und das Volumen konstant hält und den sich in Abhängigkeit von der Temperatur einstellenden Druck mißt. Das zweite Verfahren erscheint recht einfach und genau. Allerdings ist es sehr zeitaufwendig, da bei jeder Füllung immer nur eine Isochore ausgemessen werden kann.

Die vom Prinzip her größere Genauigkeit bei einem isochoren Meßverfahren gegenüber eines isobaren oder isothermen Verfahrens wirkt sich nur aus, wenn man das Totvolumen der Zelle im kalten Teil der Apparatur und vor allem entlang des Temperaturgradienten vermeiden, oder zumindestens sehr klein halten kann. Auf Grund der gewählten Leitfähigkeitsmeßmethode (Kap. 2.2) war jedoch ein relativ großes Totvolumen nicht zu vermeiden.

Eine weitere wichtige Bedingung bei der Konstruktion der Zelle war, daß Differenzdrücke zwischen dem Druckgas Argon im Autoklaven und der Meßsubstanz in der Zelle weitgehend vermieden werden mußten, da sonst die zur Leitfähigkeitsmessung notwendigen Elektrodendurchführungen in die Zelle als Druckdichtungen hätten ausgelegt werden müssen. Bei isochoren Messungen lassen sich aber Differenzdrücke bis zu 3 bar nur schwer vermeiden. Daher wurde, wie schon weiter oben erwähnt, ein Methode mit Druckausgleich über einen Faltenbalg gewählt.

Die verwendete Methode basiert auf dem Verdrängungsprinzip, d.h. zu jedem vorgegebenen Druck- Temperaturpaar stellt sich die entsprechende Dichte in der Meßzelle dadurch ein, daß die überschüssige Meßsubstanz aus der Zelle in ein Vorratsgefäß (Balgraum) verdrängt wird. Da die Gesamtmenge an Meßsubstanz konstant vor-

gegeben ist, genügt es, die Änderung der Menge im Vorratsgefäß zu messen, um daraus die Dichte in der Meßzelle bestimmen zu können.
Das Vorratsgefäß wird, wie schon weiter oben beschrieben, nach außen hin mit einem Balg verschlossen, damit keine Verunreinigungen in die Zelle gelangen können. Auf der Außenseite ist der Balg von reinem Quecksilber umgeben, das über seine freie Oberfläche mit dem die Zelle umgebenden Druckgas in Kontakt steht und so für den Druckausgleich sorgt.
Jede Änderung der Menge im Vorratsgefäß wird über den Balg auf das Quecksilber übertragen, so daß die Höhe des Quecksilbermeniskus ein direktes Maß für die sich im Vorratsgefäß befindende Menge an Meßsubstanz ist.
Die Höhe des Quecksilbermeniskus wird über die Kapazitätsänderung eines Kondensators bestimmt, bei dem das Quecksilber als eine der Elektroden dient.

Der Aufbau der Zelle, des Balgteils und der Volumenanzeige ist in Kap. 4 beschrieben.

2.2. Messung der Leitfähigkeit und Kontrolle der eventuell auftretenden Thermodiffusion

Da der Bereich, über den die Leitfähigkeit ermittelt werden sollte, sehr groß ist (ca. 1 bis $10^4 \Omega^{-1}cm^{-1}$), wurde der Widerstand in der Meßzelle durch eine Gleichstrom - Gleichspannungsmessung in Vierpolschaltung ermittelt. Sie gewährleistet, daß ausschließlich die durch den Meßstrom hervorgerufenen Spannungen gemessen werden, und nicht etwa Fremdspannungen, die durch Zuleitungs- und Übergangswiderstände entstehen.

Um eine prinzipiell mögliche Thermodiffusion entlang des Temperaturgradienten vom heißen Teil der Meßzelle

zum kalten Balgraum kontrollieren zu können, wurde zusätzlich die Leitfähigkeit im Balgraum mit einer Vierpolschaltung ermittelt. Da die Leitfähigkeit sehr stark von der Indiumkonzentration des Amalgams abhängt, ist so eine Kontrolle der Konzentration im Balgraum und damit in der Meßzelle möglich.

Da für diese Kontrolle die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit des Amalgams im interessierenden Temperaturbereich von 20 bis 90°C (mittlere Temperatur im Balgraum ca. 35°C) sehr gut bekannt sein muß, wurden die Leitfähigkeit und der Temperaturkoeffizient des Amalgams in diesem Temperaturbereich in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt (Kap. 3).

Die dafür gesondert aufgebaute Meßanordnung ist ebenfalls in Kap. 3 beschrieben.

3. BESTIMMUNG DER LEITFÄHIGKEIT UND IHRES TEMPERATUR-KOEFFIZIENTEN BEI 1 BAR UND 15 BIS 90°CELSIUS

3.1. Meßzelle (Abb.3.1)

Um die Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 15 bis 90°C möglichst genau bestimmen zu können, wurde sie außerhalb des Autoklaven gemessen. Die eigens dafür entworfene Meßzelle besteht aus einem spiralförmig gezogenen Glasrohr, an dessen unterem Ende zwei Wolfram-elektroden eingeschmolzen sind. Um das Glasrohr herum befindet sich ein Thermostatiermantel, mit dem die Temperatur eingestellt werden kann. Nachdem die Zelle unter Vakuum mit Amalgam gefüllt ist, wird ein bar Argon auf das Amalgam gegeben und die Zelle mit einem Glasstopfen verschlossen. In diesem sind zwei weitere Wolframelektroden eingeschmolzen.
Der Meßstrom fließt zwischen einer der unteren und einer der oberen Elektroden; an den beiden anderen wird die Spannung abgegriffen.

3.2. Messung und Meßergebnisse

Der Spannungsabfall wurde bei einem Strom von 100 mA in beiden Stromrichtungen (Umpolen) von 15 bis 90°C in Abständen von ca. 5 Grad gemessen.
Die Indiumkonzentration der eingefüllten Amalgame lag zwischen 0 und 4.36 At-%.
Die Leitfähigkeit ist gegeben durch:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot U_0 \cdot \frac{2}{|U_1| + |U_2|} \cdot (\Delta T \cdot \alpha_{Glas})$$

mit : U_0 = Eichkonstante der Zelle bei 20°C
σ_0 = 10430 $\Omega^{-1}cm^{-1}$;
Leitfähigkeit des reinen Quecksilbers (L65)

$(\Delta T \cdot \alpha_{Glas})$ = Korrektur der Zellkonstanten mit der Temperatur

α_{Glas} = thermischer Ausdehnungskoeffizient des verwendeten Glases

Tabelle 3.1 zeigt die Ergebnisse in Form von Koeffizienten einer Geradengleichung:

$$\sigma = \sigma^{0\,^{\circ}C} + A \cdot T$$

Tabelle 3.1

Konzentration (At-% Indium)	$\sigma^{0\,^{\circ}C}$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	A ($\Omega^{-1}cm^{-1}grd^{-1}$)
0.0	10635	-10.35
0.73	10941	-10.13
1.63	11315	- 9.96
2.59	11717	- 9.85
3.48	12111	- 9.81
3.86	12265	- 9.79
4.36	12465	- 9.76

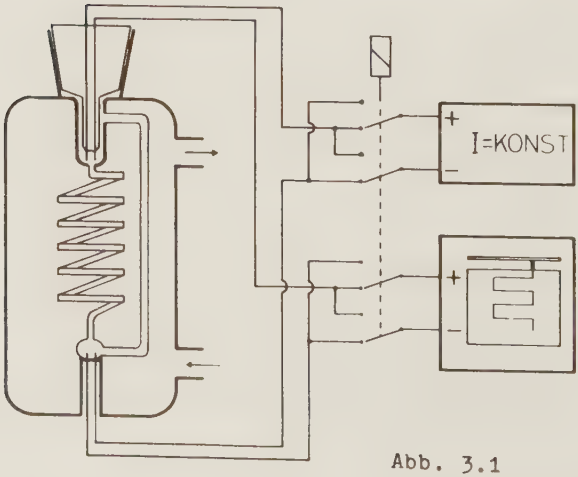


Abb. 3.1
Meßanordnung

4. APPARATUR

Die Apparatur besteht aus vier Hauptteilen:

1.) Meßteil
   a) Meßzelle
   b) Balgraum mit Anordnung zur Kontrolle der Konzentration (Messung der Leitfähigkeit des kalten Amalgams).
2.) Hochtemperaturteil
   a) Autoklaveninnenheizung
   b) Thermoelemente
   c) thermische Isolation
3.) Hochdruckteil
   a) Autoklav
   b) elektrische Durchführungen
   c) System zum Erzeugen und Messen des Drucks
4.) Meß- und Regelelektronik
   a) Meßbrücke zur Bestimmung der Kapazität der Volumenanzeige
   b) Regler zum Einstellen der Temperaturen
   c) Datenerfassung (Leitfähigkeiten, Druck, Temperatur, Kapazität)

Im folgenden sollen nun die einzelnen Teile beschrieben werden.

4.1. Meßteil

In Abb. 4.1 ist der Meßteil - umgeben von Heizungen, Autoklav, etc. - dargestellt.

Im oberen und mittleren Teil befindet sich die Meßzelle. Sie besteht aus einem "Topf" (2 in Abb. 4.1) aus Molybdän (Länge: 32 mm, Innendurchmesser: 12 mm, Wandstärke: 1 mm) und einem Schaft aus Molybdän (Länge: 112 mm, Innendurchmesser: 2.5 mm, Wandstärke: 0.75 mm),

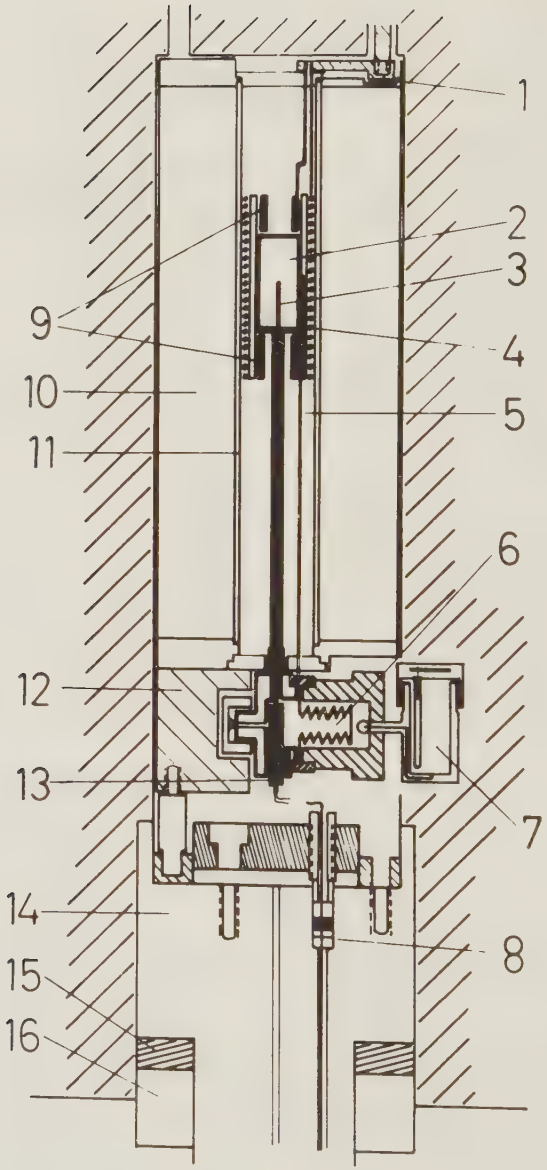


Abb. 4.1 Innenansicht des Autoklaven
Erklärung siehe Text (Kap. 4.)

die im Elektronenstrahlverfahren aneinandergeschweißt wurden. Am unteren Ende des Schafts ist das Molybdänteil des Balgraums (6 in Abb. 4.1) angeschweißt.

Im Schaft sitzt eine gut passende Sechslochkapillare aus Sinterkorund (3 in Abb. 4.1), die etwa 17 mm in den Molybdäntopf hineinragt. Am oberen Ende ist die Kapillare 6 bis 8 mm weit aufgebohrt, so daß zwei Löcher miteinander verbunden sind (Abb. 4.2). Diese Bohrung ist die Leitfähigkeitsmeßstrecke. In den beiden Löchern stecken bis zur Bohrung Molybdänelektroden (Durchmesser: 0.3 mm). Sie stellen eine Stromzuführung und einen Spannungsabgriff dar. Die zweite Stromzuführung ist die Molybdänzelle selbst; der zweite Spannungsabgriff ist eine Molybdänelektrode, die durch eines der verbleibenden Löcher bis zum Ende der Kapillare geführt ist. Die Zellkonstante für den Widerstand lag bei den benutzten Kapillaren zwischen 28 und 35 cm^{-1}. Die drei restlichen Löcher werden für die Leitfähigkeitsmessung im Balgraum verwendet.
Das gesamte Leitfähigkeitsmeßsystem einschließlich der Leitfähigkeitsmeßstrecke im Balgraum ist in Abb. 4.3 schematisch dargestellt.

Durch den Ringspalt zwischen Schaft und Kapillare kann das bei Temperaturerhöhung verdrängte Amalgam vom heißen (2 in Abb. 4.1) in den kalten Teil (6 in Abb. 4.1) der Zelle strömen.

Das Zellvolumen (heißer Teil) beträgt 3.11 cm^3. Das Totvolumen im Schaft variierte bei den verschiedenen Kapillaren zwischen 0.09 und 0.11 cm^3.

Der Balgraum (6 in Abb. 4.1) besteht aus dem schon erwähnten Molybdänteil und einem Stahlteil. In dem Molybdänteil befindet sich die Leitfähigkeitsmeßstrecke,

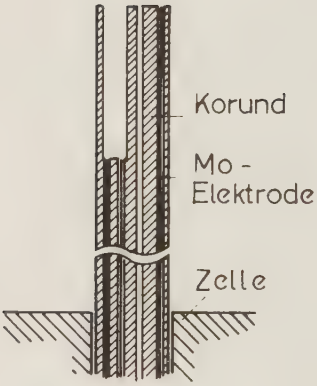


Abb. 4.2
Leitfähigkeitsmeß-
strecke aus Korund

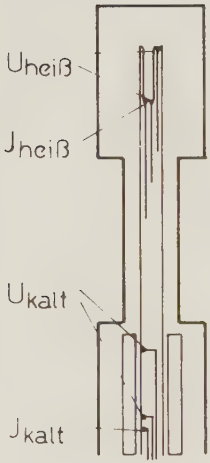


Abb. 4.3
Anordnung beider Leitfähigkeits-
meßstrecken (schematisch)

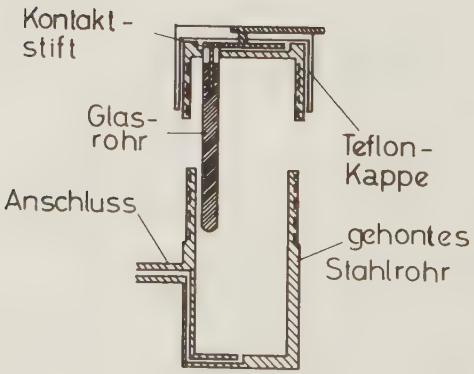


Abb. 4.4
Volumenanzeige

die zur Kontrolle der Konzentration des Amalgams dient. Hierzu sind die drei im heißen Teil nicht benutzten Löcher der Kapillare aufgebohrt. Die unterste Bohrung dient als eine Stromzuführung, die beiden anderen als Spannungsabgriffe. Die zweite Stromzuführung ist auch hier die Molybdänzelle. Damit nicht ein Teil des Stroms entlang der Leitfähigkeitsmeßstrecke über die Molybdänwand fließen kann, ist innerhalb des Balgraums über die Sechslochkapillare eine weitere Korundkapillare (H2) geschoben (13 in Abb. 4.1, Abb. 4.3). Erst am Ende dieser Kapillare geht der Strom auf das Molybdän über; d.h. es wird für beide Meßstrecken derselbe Strom verwendet. Die beiden Kapillaren ragen am Ende des Balgraums etwa 1 mm aus der Molybdänzelle heraus.

Der Verschluß der Zelle an diesem Ende war problematisch, da insgesamt sechs Molybdändrähte und zwei ineinandergeschobene Korundkapillaren gegen das umgebende Molybdän und gegeneinander gedichtet werden müssen. Hierbei ist auf beste Gasdichtigkeit zu achten. Als Dichtmaterial wird ein Epoxyharzkleber (H3) verwendet. Die gesamte Dichtstelle einschließlich der Drähte wird außerdem noch mit einem Silikonkleber (H4) überzogen.

An dem Molybdänteil des Balgraums sitzt außerdem der Einfüllstutzen für das Amalgam; er wird durch einen Tantalkonus mit Überwurfmutter verschlossen.

Das Stahlteil des Balgraums nimmt den Teflonbalg auf. Es wird mit vier M5- Schrauben gegen das Molybdänteil gezogen. Als Dichtung zwischen Stahl und Molybdän dient ein Teflonflansch am Balg. An der Seite des Stahlteils befindet sich eine Bohrung mit Innengewinde und Konus, in die das Anschlußstück der Volumenanzeige (7 in Abb. 4.1, Abb. 4.4) geschraubt wird.

Die Volumenanzeige besteht aus einem innen gehonten Stahlrohr (Länge : 32 mm, Innendurchmesser : 15 mm), an das ein Boden angeschweißt ist. Ein vor dem Zusammenschweißen stückweise gebohrter Kanal führt durch diesen Boden, durch die Wand des Stahlrohres und durch eine seitlich angeschweißte Kapillare zum Anschlußstück am Balgraum. Von oben ragen 7 einseitig geschlossene und mit Quecksilber gefüllte Glasröhrchen (Länge : 30 mm, Durchmesser : 2.5 mm, Wandstärke : ca. 0.25 mm) in das Stahlrohr. Sie sind in einem Deckel befestigt, der auf das Stahlrohr aufgeschraubt wird. Auf dem Deckel befindet sich eine von diesem isolierte Stahlplatte. An dieser sind 7 Stahlstifte angebracht, die in die Glasröhrchen eintauchen und so den Kontakt zum Quecksilber herstellen. Von der Metallplatte führt eine abgeschirmte Leitung zu einer der elektrischen Durchführungen im Bridgmanstempel.
Die Kapazität, die zwischen dem Quecksilber innerhalb und außerhalb der Glasröhrchen gemessen wird, beträgt 91.4 pF/cm^3 Quecksilber.

Wenn nur wenig Quecksilber in der Volumenanzeige ist, so ist die Kapazität nicht mehr proportional zur Volumenänderung. Dies resultiert aus der Tatsache, daß das Quecksilber erst eine gewisse Höhe erreicht haben muß, bis alle Glasröhrchen gleichmäßig eintauchen. Der Anfang des proportionalen Bereichs ist bei etwa 0.7 cm^3 Quecksilber oder 35 pF. Beim Füllen der Anzeige ist darauf zu achten, daß diese Marke keinesfalls unterschritten wird, da es sonst zu Verfälschungen der Messergebnisse kommt.

4.2 Hochtemperaturteil

Die Meßzelle ist von drei Heizungen umgeben. Die Hauptheizung (4 in Abb. 4.1) steckt auf einem Trägerrohr aus Molybdän (Länge : 62 mm, Innendurchmesser : 14 mm, Wandstärke : 2 mm). Sie besteht aus einem bifilar gewickelten Molybdändraht (H1) von 1 mm Stärke, auf den Korundperlen zur elektrischen Isolation aufgezogen sind. Das Trägerrohr wird über die Zelle geschoben und mit einer Schraube festgehalten. An seiner Innenseite sind vier Nuten eingefräst. Durch eine von ihnen laufen die Stromanschlüsse der unteren Zusatzheizung (9 in Abb. 4.1). Sie liegt zwischen dem unten um 15 mm überstehenden Teil des Trägerrohres und dem Schaft. Die zweite Zusatzheizung sitzt oberhalb der Zelle im Trägerrohr. Die Stromanschlüsse der drei Öfen sind nach oben bis zum Ende des Autoklaven geführt. Hier wird jeweils eine Zuführung der Heizungen über eine gemeinsame Masseleitung verbunden. Die damit insgesamt vier Heizungsanschlüsse sind über Messingstäbe mit den Stromdurchführungen des Autoklaven verbunden (1 in Abb. 4.1). Die restlichen drei Nuten im Trägerrohr dienen zur Aufnahme von drei Thermoelementen (Wolfram/Wolfram-Rhenium 6%, H5). Mit ihnen wird die Temperatur am oberen Rand, in der Mitte und am unteren Rand der Zelle gemessen. Die Anschlußdrähte führen parallel zum Schaft in den kalten Teil der Anordnung (5 in Abb. 4.1).
Entlang des Schafts sind in regelmäßigen Abständen drei weitere Thermoelemente (Chromel/Alumel, H5) befestigt. Sie sind nötig, weil wegen des Totvolumens im Schaft der Verlauf des Temperaturgradienten zwischen heißem und kaltem Teil der Zelle gut bekannt sein muß, damit die Dichte der Meßsubstanz in der Meßzelle möglichst genau bestimmt werden kann.

Der gesamte heiße Teil und der Schaft stecken in einem Korundrohr (11 in Abb. 4.1) und sind zur Autoklavenwand hin durch Zirkonoxidpulver (10 in Abb. 4.1) thermisch isoliert. Weil bei hohen Gasdrücken sehr starke Konvektion auftritt, werden die verbleibenden Hohlräume innerhalb des Korundrohres mit feinkörnigem Korundpulver ausgefüllt.

Der Balgteil und die Volumenanzeige sind elektrisch isoliert in einem Kupferblock (12 in Abb. 4.1) untergebracht, der als Kühlung wirkt und für eine gleichmäßige Temperaturverteilung sorgt. Die Temperaturverteilung wird mit zwei weiteren Thermoelementen (Chromel/Alumel, H5) im Kupferblock und im Balgteil überprüft. Der Kupferblock ist über drei Messingbolzen mit dem Bridgmanstempel verschraubt.

4.3 Hochdruckteil

Der in 4.1 und 4.2 beschriebene Teil der Apparatur ist in einem Autoklaven eingebaut, der folgenden Anforderungen genügt :

1.) Es müssen Drücke bis ca. 2500 bar erzeugt werden können.

2.) Es muß eine ausreichende Kühlung vorhanden sein, um die von den Öfen auf die Autoklavenwand abgegebene Wärme abführen zu können.

Es wurde ein schon vorhandener Autoklav verwendet, der für ein dem vorliegenden Meßproblem ähnliches Projekt (Elektrische Leitfähigkeiten von Cäsium bei hohen Temperaturen und Drücken) gebaut wurde und der in (L10) ausführlich beschrieben ist. Er wurde nur in einigen Punkten für diese Arbeit umgebaut. Vor allem wurde ein neuer als Verschluß dienender Bridgmanstempel konstruiert (14 in Abb. 4.1), in den vier elektrische

Hochdruckdurchführungen (8 in Abb. 4.1) eingebaut sind. Durch jede Durchführung laufen vier gegeneinander isolierte Drähte, so daß die insgesamt notwendigen sechzehn elektrischen Anschlüsse vorhanden sind. Der Druck wird durch einen Kompressor (H6) erzeugt, der über 1/8"-Hochdruckkapillaren mit dem Autoklaven verbunden ist. Die Druckmessung geschieht mit einem geeichten Manometer (Meßbereich: 0 - 4000 bar, H8) und mit einer Druckdose (Meßbereich: 0 - 4000 bar, H7). Letztere liefert eine dem Druck proportionale Ausgangsspannung, die durch ein Datenerfassungssystem aufgenommen werden kann.

4.4. Meß- und Regelelektronik (Abb. 4.5)

Die Kapazität der Volumenanzeige wird mit einer hochempfindlichen R-C-L Meßbrücke (1 in Abb. 4.5, H9) gemessen. Sie ist über Koaxkabel mit zwei Drähten in zwei verschiedenen elektrischen Hochdruckdurchführungen verbunden. Die Abschirmung der Kabel führt zum Autoklaven. Dadurch wirkt der Bridgmanstempel entlang der Durchführungen als Abschirmung. Die Meßbrücke ist so geschaltet, daß Kapazitäten und Widerstände zwischen einer der Durchführungen und der Abschirmung nicht mitgemessen werden. Da die Leitungen von den Durchführungen zu der Volumenanzeige innerhalb des Autoklaven ebenfalls abgeschirmt sind, ist gewährleistet, daß nur die Kapazität der Volumenanzeige gemessen wird.

Die Meßanordnung für die Leitfähigkeit im kalten und im heißen Teil der Zelle besteht aus einer Konstantstromquelle (2 in Abb. 4.5), einem Umschalter für Strom und Spannung (3 in Abb. 4.5) und einem Digitalvoltmeter (4 in Abb. 4.5). Dieses wird auch zum Messen

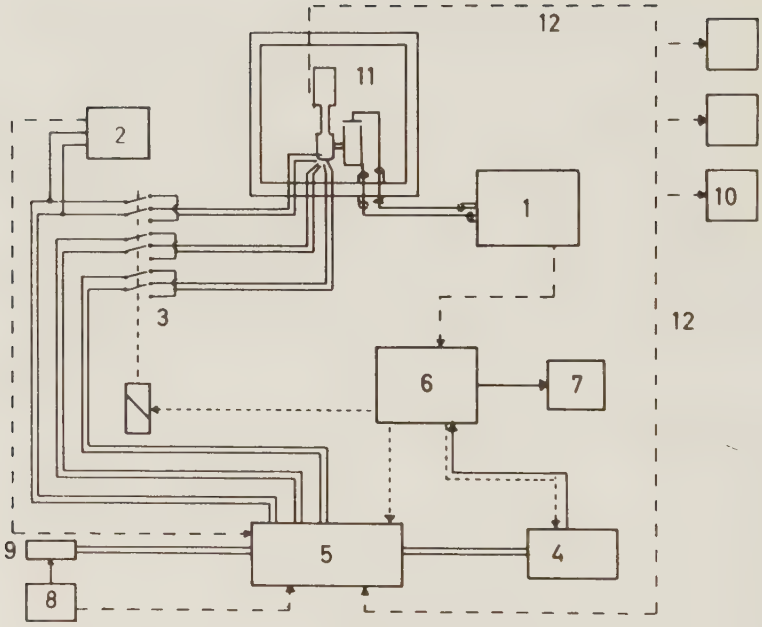


Abb. 4.5 Meß- und Regelelektronik

1) Meßbrücke zur Bestimmung der Kapazität der Volumenanzeige
2) Konstantstromquelle
3) Umschalter für Strom und Spannung
4) Digitalvoltmeter
5) Meßstellenumschalter
6) Rechner
7) Lochstreifenstanze
8) Spannungsversorgung für Druckdose
9) Druckdose
10) Regler für Heizungen
11) Autoklav mit Meßanordnung (siehe Abb. 4.1)
12) Thermoelementleitungen (insgesamt 8)

der Thermospannungen der Thermoelemente und der Ausgangsspannung der Druckdose (9 in Abb. 4.5) verwendet.

Das Umschalten auf die verschiedenen Meßstellen erfolgt mit einem Meßstellenumschalter (5 in Abb. 4.5), der entweder manuell oder durch die Steuereinheit (6 in Abb. 4.5) der Datenerfassungsanlage bedient wird. Der Umschalter für Strom und Spannung wird ebenfalls von der Steuereinheit betätigt. Die gemessenen Größen werden anschließend auf Lochstreifen (7 in Abb. 4.5) ausgegeben.

Die Regler zum Einstellen der Temperatur (10 in Abb. 4.5) sind parallel zum Meßstellenumschalter an die Thermoelemente (12 in Abb. 4.5) angeschlossen. Am Regler für die Hauptheizung wird der Absolutwert der gewünschten Temperatur eingestellt, die beiden anderen regeln den oberen und unteren Zusatzofen so, daß die Differenz der Spannung der jeweiligen Thermoelemente zum mittleren Thermoelement Null wird.

5. MESSVERFAHREN

5.1. Vorbereitung der Messung

Zuerst wird der Meßteil bis auf die Volumenanzeige zusammengebaut, auf Dichtigkeit geprüft und in einer eigens für diesen Zweck angefertigten Einfüllapparatur mehrere Stunden evakuiert. Sodann wird das Quecksilber bzw. das Amalgam unter Vakuum in den Einfülltrichter, der auf den Einfüllstutzen geschraubt ist, gegossen und mit Schutzgas (Argon 4.8, H11) in die Zelle gedrückt. Dabei ist darauf zu achten, daß immer ein Überschuß im Trichter bleibt, damit kein Gas in die Zelle gelangt. Unter Schutzgas muß gearbeitet werden, da das Indiumamalgam sehr empfindlich gegen Sauerstoff ist. Nach dem Füllen wird der Balg durch einen leichten Überdruck (ca. 0.4 bis 0.5 bar) auf seiner Außenseite bis zum Anschlag zusammengedrückt. Das dabei verdrängte Amalgam fließt durch den Einfüllstutzen in den Trichter zurück. Nachdem es mit einer Spritze entfernt wurde, wird der Trichter abgenommen und der Einfüllstutzen mit einem Tantalkonus und einer Überwurfmutter verschlossen. Dann wird die Volumenanzeige angeschraubt. Das Füllen der Anzeige und des dazugehörenden Balgraums erfolgt auf die gleiche Weise wie bei der Zelle. Allerdings kann dabei auf das Schutzgas verzichtet werden, da mit reinem Quecksilber gefüllt wird.
Der Höhenstand des Quecksilbers wird entsprechend den in Kap. 4.1 angegebenen Kriterien eingestellt. Danach wird die Anzeige durch den Deckel mit den Glasröhrchen verschlossen.

Der Meßteil wird nun zusammen mit den Heizungen, den Thermoelementen, der thermischen Isolation und dem Kupferblock auf den Bridgmanstempel des Autoklaven montiert und in den Autoklaven geschoben.

Nach Verschließen des Autoklaven wird dieser zweimal mit Argon bei 50 bar gespült, um die Luft aus ihm zu entfernen.

5.2. Durchführung der Messung

Die Messungen können auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden.

Erstens durch ein "diskontinuierliches" Verfahren, bei dem entweder eine bestimmte Temperatur (isotherme Messung) und/oder ein bestimmter Druck (isobare Messung) eingestellt wird. Die Meßgrößen, z.B. Kapazität oder Spannungsabfall, werden jeweils gemessen, sobald Druck und Temperatur konstant sind. Hierbei hat man den Vorteil, daß man direkt Isothermen bzw. Isobaren erhält, jedoch den Nachteil, daß die Durchführung einer Meßreihe sehr lange dauert. Dies ist ein wesentliches Kriterium, da die Gesamtmeßzeit durch die Lebensdauer der Öfen und Thermoelemente begrenzt ist. Des weiteren ist es schwierig, bei jeder Meßreihe die gleichen Temperaturen bzw. Drücke einzustellen, da erstens der Druck, selbst bei konstanter Zelltemperatur, durch Erwärmen oder Abkühlen des gesamten Autoklaveninneren wegläuft, und zweitens die Temperaturen trotz der Regler immer um einen Mittelwert schwanken, so daß die verschiedenen Meßgrößen bei leicht unterschiedlichen Temperaturen gemessen werden.
Dieses Verfahren wurde beim reinen Quecksilber angewendet. Es wurde ein Anfangsdruck eingestellt, bis zu einer bestimmten Temperatur aufgeheizt und dann gemessen, d.h. es wurden Isothermen ermittelt.

Das zweite Verfahren kann man als"kontinuierliches" bezeichnen. Bei ihm wird ebenfalls ein Anfangsdruck

eingestellt und dann aufgeheizt. Es wird jedoch keine bestimmte Temperatur eingestellt, sondern während des Aufheizens laufend gemessen. Es ist darauf zu achten, daß sich die Temperatur praktisch nicht ändert, während die Daten für einen Meßpunkt aufgenommen werden. Der Meßvorgang muß also im Vergleich zur Aufheizgeschwindigkeit sehr schnell ablaufen.
Die insgesamt sechzehn verschiedenen Meßgrößen für jeden Punkt können dann nicht mehr manuell mit der nötigen Geschwindigkeit gemessen und abgelesen werden. Daher wurde ein Datenerfassungssystem verwendet.
Das "kontinuierliche" Verfahren wurde für alle Messungen an den Amalgamen verwendet. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug zwischen 400 K/h bei niedrigen Temperaturen und 50 K/h bei hohen Temperaturen. Ein Meßvorgang für die wichtigsten Meßparameter (Spannungsabfall, Druck, Kapazität, Zelltemperatur) dauerte ca. 3 bis 4 Sekunden. Auf den dadurch entstehenden Temperaturfehler wird später eingegangen (Kap. 6.3). Die Meßfrequenz betrug 25 Messungen/h.

5.3. Dichte

Mit der beschriebenen Apparatur kann die Dichte nicht absolut bestimmt werden, da die Volumenanzeige nur Differenzen wiedergibt. Deshalb mußten die einzelnen Meßreihen an einen aus der Literatur gut bekannten Punkt angepaßt werden. Als Referenzpunkte dienten:

für Hg : $\varrho(200^{\circ}C, 1\ bar) = 13.112\ g/cm^3$ (L66)

für HgIn : siehe Abb. 5.1 (L32)

Die als Referenzpunkt verwendete Quecksilberdichte stimmt mit den von anderen Autoren angegebenen Werten gut überein (L67).

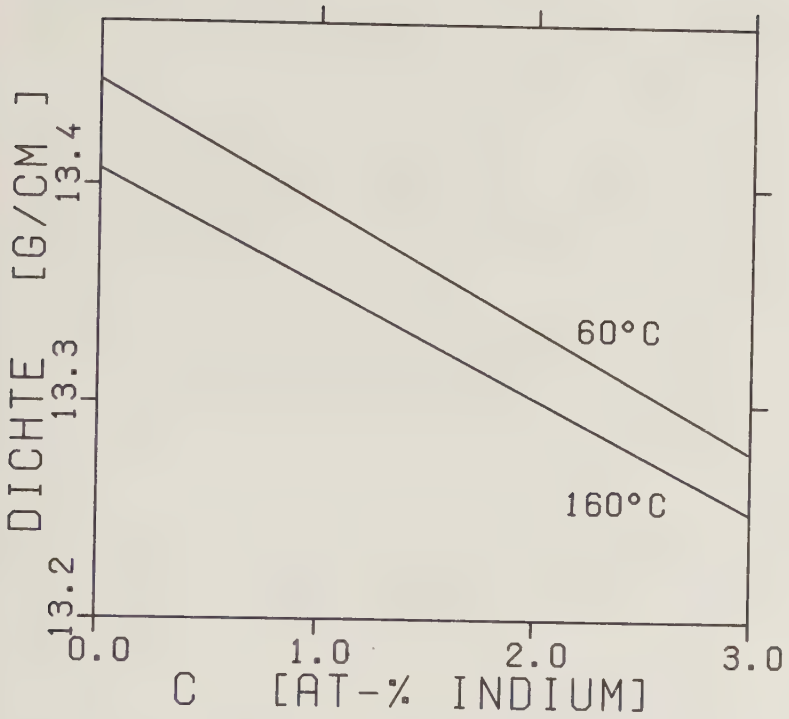


Abb. 5.1 Dichte des Indiumamalgams bei 60°C und 160°C als Funktion der Konzentration

Die Genauigkeit der Dichten für die Indiumamalgame ist zu 0.005 g/cm^3 angegeben.

Die Dichte des Quecksilbers bzw. des Amalgams im heißen Teil der Zelle ist gegeben durch:

$$\varrho = \varrho_o - \Delta M / V_{Zelle}$$

mit: ΔM = Änderung der Masse an Meßsubstanz in der Zelle

V_{Zelle} = Volumen der Zelle (heißer Teil)

Die beiden Größen ΔM und V_{Zelle} werden folgendermaßen bestimmt:

1.) Bestimmung von V_{Zelle}

V_{Zelle} ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$V_{Zelle} = V^{o}_{Zelle} \cdot (1+3\cdot\alpha^{Mo}_{T}\cdot\Delta T)\cdot(1-\chi^{Mo}\cdot\Delta P)$$

mit: V^{o}_{Zelle} = Volumen der Zelle bei 1 bar und 20°C (3.112 cm^3)

α^{Mo}_{T} = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von Molybdän (H1)

χ^{Mo} = Kompressibilität von Molybdän (H1)

2.) Bestimmung von ΔM

ΔM ist gegeben durch:

$$\Delta M = CM\cdot\Delta C\cdot\varrho_{o}\cdot(1+\chi^{Hg}\cdot\Delta P)\cdot(1-\alpha^{Hg}\cdot\Delta T) + V^{o}_{kalt}\cdot\varrho_{o}\cdot(\chi^{Hg}\cdot\Delta P-\alpha^{Hg}\cdot\Delta T) - \Delta M_{Schaft}$$

mit: CM = Eichkonstante der Volumenanzeige

ΔC = Kapazitätsänderung der Volumenanzeige

ϱ_{o} = Dichte des Quecksilbers bei 0°C und 1 bar

χ^{Hg} = Kompressibilität des Quecksilbers bei 20°C

α^{Hg} = thermischer Ausdehnungskoeffizient von Quecksilber bei 20°C

V^{o}_{kalt} = Volumen des kalten Teils der Zelle (Balgraum, Anfangsvolumen des Quecksilbers in der Anzeige (Kap.4.1); korrigiert auf Temperatur im Balgraum)

ΔM_{Schaft} = Masse an Meßsubstanz, die durch die Dichteänderung im Totvolumen des Schafts aus diesem verdrängt wird

Für ΔT bei den Korrekturen im kalten Teil der Zelle wurden die mit Hilfe der Thermoelemente im Balgraum gemessenen Temperaturen genommen. Die Temperatur in diesem Teil der Apparatur schwankte während einer Meßreihe zwischen 20 und 40°C.

Für die Amalgame und das reine Quecksilber im kalten Teil der Zelle kann die gleiche Kompressibilität und der gleiche thermische Ausdehnungskoeffizient angenommen werden.

ΔM_{Schaft} wurde folgendermaßen bestimmt:
Der mit den Thermoelementen entlang des Zellschafts gemessene Temperaturverlauf zeigt einen exponentiellen Abfall entlang des Schafts. Die durch diese Temperaturverteilung vorgetäuschte Dichteänderung in V_{Zelle} kann bis zu 1 % der wirklichen Dichte betragen. Es ist also nötig, ΔM_{Schaft} möglichst genau zu bestimmen. Hierzu werden die Dichten im gesamten ausgemessenen Zustandsgebiet zunächst so ermittelt, als betrage die Temperatur im gesamten Totvolumen des Schafts 20°C. Die so erhaltenen Dichten werden dann entsprechend der Temperaturkurve entlang des Schafts eingesetzt und die Dichten in der Meßzelle neu bestimmt. Dieses Verfahren wird zweimal wiederholt. Es zeigt sich, daß beim zweitenmal nur noch eine Korrektur der Dichten um maximal + 0.001 g/cm^3 erfolgt. Im allgemeinen genügt also eine einmalige Korrektur.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe von FORTRAN-Programmen an der Großrechenanlage TR440 Marburg.

5.4. Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde, wie in Kap. 4 beschrieben, mit einer Gleichstrom-Gleichspannungsmessung in Vierpolschaltung ermittelt. Hierbei tritt das Problem auf, daß sich Thermospannungen, die durch Temperaturgradienten entlang der Meßstrecke und entlang der Meßelektroden entstehen, zu dem Spannungsabfall addieren, der durch den Meßstrom hervorgerufen wird. Deshalb wurde der Spannungsabfall für beide Stromrichtungen gemessen und aus den erhaltenen Werten der Mittelwert gebildet. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt, um zusätzlich noch eventuell vorhandene Meßfehler (hervorgerufen durch Temperaturschwankungen) auszugleichen. Die Zellkonstanten der Leitfähigkeitszellen wurden mit den bei Raumtemperatur bekannten Leitfähigkeiten (Kap. 3) der Meßsubstanzen bestimmt.

Die Leitfähigkeit ist somit gegeben durch:

$$\sigma = \sigma_o \cdot U_o \cdot \frac{n}{\sum_n |U_n|}$$

mit: σ_o = Leitfähigkeit der Meßsubstanz bei 20°C und 1 bar

U_o = Spannungsabfall bei 20°C und 1 bar

n = Anzahl der Meßvorgänge

U_n = Spannungsabfall

6. MESSERGEBNISSE, VERGLEICH MIT ANDEREN AUTOREN UND FEHLERDISKUSSION

6.1. Meßergebnisse

Die Meßergebnisse für die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit des reinen Quecksilbers und der drei Indiumamalgame sind in den Tabellen 6.1 bis 6.4 dargestellt (Quecksilber: 6.1, Amalgam (0.808 At-% Indium): 6.2, Amalgam (1.88 At-% Indium): 6.3, Amalgam (2.846 At-% Indium): 6.4). Bei einigen Meßreihen konnten teilweise keine Leitfähigkeiten gemessen werden. Daher sind bei diesen Werten nur Temperatur, Druck und Dichte angegeben.

In den Abb. 6.1 bis 6.3 sind ein Teil der Dichten in Form von Isothermen als Funktion des Drucks aufgetragen. Die eingezeichneten Punkte (Dreiecke) entsprechen den in den Tabellen aufgelisteten Werten. Die Abb. 6.4 bis 6.6 zeigen die Isothermen des natürlichen Logarithmus der Leitfähigkeit $\ln \sigma$ als Funktion des Drucks.

Bringt man die P-V-T-Daten in eine Isochorendarstellung, so zeigt sich, daß die Isochoren innerhalb des Meßbereichs und der Meßgenauigkeit Geraden sind. Somit ist die Steigung der Isochoren, d.h. der Spannungskoeffizient $\gamma_v = (\partial p / \partial T)_v$ unabhängig von der Temperatur und nur noch eine Funktion des Volumens. Der Spannungskoeffizient wurde daher gegen das Volumen aufgetragen und der Verlauf mit einer glatten Kurve ausgeglichen. In Abb. 7.3 ist als ein Beispiel der Spannungskoeffizient des reinen Quecksilbers als Funktion des Volumens aufgetragen. Die mit den so erhaltenen Spannungskoeffizienten und den Meßdaten berechneten Isochoren sind in den Tabellen 6.5 bis 6.7 als Geradengleichungen aufgelistet

und in den Abb. 6.7 bis 6.9 aufgetragen. Sie wurden in den Abbildungen nach unten bis zur Dampfdruckkurve und nach oben bis zu einem Druck von 2500 bar für reines Quecksilber und 2600 bar für die Amalgame extrapoliert. Der Übersichtlichkeit halber sind hier keine Meßpunkte eingezeichnet.

Die Dampfdruckkurve des Quecksilbers wurde nach der Gleichung:

$$\ln P = A + B/T + C \cdot T + D \cdot \ln T$$

mit den von R.Schmutzler (L63) angegebenen Werten (A = 11.943, B = 0.1603, C = 4.1064, D = 15.06) berechnet. Sie gibt den Verlauf der experimentell bestimmten Dampfdruckkurve bis 1400 bar sehr gut wieder. Die maximale Abweichung beträgt 5 bar. Oberhalb von 1400 bar betragen die Abweichungen maximal 20 bar. Die bei den Amalgamen eingezeichneten Dampfdruckkurven wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals gemessen.

Der kritische Punkt für das Amalgam mit 0.808 At-% Indium wurde zu 1590°C ± 10°C und 2190 bar ± 40 bar ermittelt. Für das Amalgam mit 2.846 At-% Indium konnte der kritische Punkt nicht ermittelt werden, da er oberhalb des Meßbereichs der Apparatur liegt.

Für das Amalgam mit 1.88 At-% Indium konnten nur wenige Meßwerte ermittelt werden. Daher war es auch nicht möglich, Isothermen bzw. Isochoren zu bestimmen.

Tabelle 6.1
Meßergebnisse (Quecksilber)

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(ϱ)
400	430	12.71	8.840
	725	12.75	8.842
	1000	12.78	8.877
	1250	12.80	9.054
	1275	12.80	8.880
	1750	12.83	8.953
	1903	12.84	8.952
	1990	12.85	8.969
	2155	12.85	8.987
800	501	11.66	8.257
	852	11.72	8.277
	1125	11.78	8.331
	1164	11.78	8.340
	1243	11.80	8.359
	1307	11.82	8.358
	1384	11.84	8.372
	1415	11.85	8.364
	1435	11.85	8.375
	1477	11.86	8.379
	1510	11.87	8.382
	1663	11.89	8.398
	1795	11.90	8.414
	2010	11.93	8.443
	2180	11.96	8.462
	2310	11.98	8.483
	2440	12.00	8.498
1000	534	11.04	7.833
	909	11.13	7.905
	1195	11.21	7.943
1000	1240	11.20	7.976
	1319	11.23	7.991
	1400	11.26	8.000
	1440	11.25	8.002
	1482	11.29	8.018
	1510	11.29	7.998
	1530	11.30	8.012
	1581	11.32	8.034
	1595	11.31	8.032
	1763	11.34	8.059
	1913	11.35	8.097
	2150	11.45	8.127
	2305	11.47	8.156
1200	971	10.33	7.314
	1260	10.45	7.401
	1324	10.47	7.433
	1420	10.50	7.481
	1500	10.52	7.503
	1525	10.54	7.499
	1575	10.58	7.526
	1615	10.59	7.495
	1660	10.59	7.546
	1698	10.61	7.566
	1730	10.62	7.567
	1885	10.67	7.606
	2032	10.71	7.669
	2270	10.83	7.690
	2430	10.88	5.620
1300	1000	9.71	6.733

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(G)	Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(G)
1300	1295	9.91	6.946	1400	1809	9.49	6.660
	1364	9.94	7.010		1993	9.66	6.784
	1457	9.99	7.065		2166	9.80	6.975
	1540	10.03	7.114	1430	1432	8.24	3.985
	1580	10.07	7.115		1524	8.58	5.506
	1630	10.10	7.154		1607	8.79	5.826
	1671	10.12	7.163		1665	8.93	5.969
	1726	10.16	7.200		1695	9.00	6.058
	1754	10.16	7.218		1750	9.10	6.144
	1785	10.17	7.221		1810	9.19	6.282
	1932	10.24	7.295		1865	9.29	6.357
	2093	10.32	7.386		2198	9.62	6.787
	2340	10.44	7.414	1460	1620	7.89	4.399
1350	1310	9.49	6.541		1685	8.28	5.068
	1389	9.57	6.649		1710	8.24	5.294
	1484	9.63	6.743		1765	8.59	5.563
	1567	9.69	6.814		1847	8,79	5.830
	1620	9.74	6.840		1850	8.80	5.801
	1655	9.78	6.879		1880	8.85	5.910
	1705	9.81	6.815		2032	9.10	6.225
	1781	9.86	6.976		2214	9.29	6.484
	1815	9.88	6.985	1500	1805	6.71	2.182
	1967	9.97	7.071		1878	7.54	3.956
	2132	10.08	7.195		1905	7.78	4.353
	2370	10.21	7.200		1910	7.83	4.511
1400	1410	9.00	6.004		2055	8.47	5.429
	1508	9.14	6.219		2240	8.84	5.996
	1587	9.24	6.351	1520	1920	6.63	2.196
	1645	9.33	6.416		1940	6.92	2.721
	1677	9.38	6.483		2070	7.99	4.750
	1730	9.44	6.524		2251	8.51	5.582
	1785	9.50	6.604	1540	2080	6.78	2.635

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(σ)	Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(σ)
1540	2263	8.08	4.988	1560	2277	7.53	4.114
1560	2090	6.25	1.540				

Tabelle 6.2
Meßergebnisse (Amalgam mit 0.808 At-% Indium)

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(σ)	Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(σ)
400	622	12.72	8.926	1000	1564	11.30	8.122
	790	12.74	8.959		1786	11.35	8.149
	988	12.76	8.968		1928	11.37	8.173
	1090	12.77	8.951		2095	11.39	8.195
	1266	12.79	8.952		2226	11.41	8.196
	1460	12.81	8.976		2268	11.42	8.219
	1555	12.82	8.985	1200	1055	10.49	7.512
	1725	12.83	9.019		1292	10.56	7.583
	1845	12,84	9.011		1448	10.60	7.626
	1846	12.84	9.008		1651	10.66	7.668
800	730	11.74	8.371		1883	10.72	7.728
	925	11.77	8.437		2039	10.76	7.766
	1150	11.79	8.426		2206	10.79	7.803
	1282	11.82	8.429		2340	10.82	7.815
	1472	11.83	8.458		2395	10.83	7.828
	1685	11.85	8.477	1300	1090	9.98	7.091
	1813	11.88	8.487		1346	10.11	7.217
	1981	11.90	8.510		1513	10.18	7.295
	2109	11.92	8.509		1718	10.26	7.373
	2137	11.93	8.513		1954	10.35	7.450
1000	778	11.12	8.000		2111	10.40	7.504
	983	11.17	8.073		2269	10.44	7.533
	1222	11.23	8.071		2405	10.48	7.570
	1368	11.26	8.092		2457	10.49	7.588

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(σ)	Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm³)	ln(σ)
1350	1366	9.82	6.956	1480	2532	9.59	6.889
	1538	9.91	7.065		2613	9.64	6.940
	1745	10.02	7.172	1500	2063	9.02	6.283
	1983	10.12	7.275		2246	9.22	6.517
	2148	10.17	7.336		2407	9.35	6.656
	2312	10.22	7.381		2545	9.46	6.773
	2448	10.27	7.426		2626	9.51	6.831
	2512	10.29	7.450	1520	2075	8.76	5.993
1400	1387	9.43	6.563		2259	9.03	6.313
	1563	9.55	6.744		2420	9.18	6.494
	1770	9.69	6.903		2557	9.31	6.634
	2010	9.82	7.050	1540	2088	8.40	5.683
	2182	9.90	7.140		2271	8.79	6.054
	2346	9.97	7.198		2432	9.00	6.294
	2482	10.04	7.256		2569	9.14	6.467
	2553	10.05	7.282	1560	2288	8.47	5.714
1430	1579	9.27	6.466		2445	8.76	6.042
	1785	9.46	6.697		2583	8.95	6.269
	2026	9.65	6.883	1580	2306	8.06	5.202
	2202	9.74	6.991		2458	8.46	5.711
	2364	9.82	7.068		2596	8.71	6.022
	2500	9.89	7.134	1600	2325	6.96	3.224
	2574	9.91	7.171		2374	7.53	4.518
1460	1800	9.20	6.403		2476	8.12	5.287
	2042	9.42	6.676		2608	8.46	5.762
	2221	9.54	6.819	1610	2347	6.32	2.382
	2383	9.63	6.915		2431	7.46	4.492
	2519	9.71	6.996		2485	7.89	5.028
	2598	9.76	7.039		2615	8.32	5.648
1480	1812	8.96	6.132	1620	2425	6.40	2.661
	2053	9.24	6.501		2493	7.54	4.792
	2233	9.40	6.679		2547	7.91	5.210
	2395	9.50	6.796		2616	8.13	5.523

Tabelle 6.3
Meßergebnisse (Amalgam mit 1.88 At-% Indium)

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm^3)	ln(σ)	Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm^3)	ln(σ)
400	452	12.71		1000	1212	11.25	
	732	12.74		1200	981	10.46	
	1015	12.77			1276	10.58	
800	528	11.68		1300	1331	10.24	
	861	11.75					
	1141	11.79					
1000	564	11.09					
	919	11.18					

Tabelle 6.4
Meßergebnisse (Amalgam mit 2.846 At-% Indium)

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm^3)	ln(σ)	Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm^3)	ln(σ)
400	603	12.62		800	715	11.70	
	732	12.63			863	11.73	
	889	12.66			1037	11.78	
	1015	12.67			1184	11.81	
	1090	12.68	9.038		1278	11.82	8.582
	1105	12.69			1303	11.83	
	1244	12.71	9.059		1430	11.83	8.609
	1247	12.71			1446	11.85	
	1318	12.72	9.055		1515	11.85	8.610
	1413	12.73	9.058		1622	11.88	8.621
	1470	12.74	9.065		1692	11.88	8.620
	1477	12.74	9.060		1720	11.88	8.627
	1578	12.76	9.062		1840	11.90	8.630
	1742	12.78	9.069		2001	11.93	8.643
	1751	12.78	9.074		2037	11.93	8.647

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm^3)	ln(σ)
1000	767	11.18	
	934	11.23	
	1106	11.28	
	1256	11.31	
	1368	11.31	8.307
	1392	11.32	
	1523	11.35	8.343
	1536	11.37	
	1600	11.38	8.346
	1713	11.41	8.361
	1786	11.42	8.361
	1829	11.42	8.365
	1953	11.43	8.378
	2111	11.48	8.398
	2163	11.47	8.394
1200	820	10.54	
	997	10.62	
	1187	10.67	
	1347	10.73	
	1481	10.73	7.971
	1506	10.75	
	1632	10.78	7.998
	1640	10.81	
	1690	10.81	8.023
	1815	10.84	8.031
	1889	10.84	8.031
	1936	10.86	8.048
	2070	10.88	8.055
	2225	10.95	8.087
	2285	10.94	8.090
1300	1026	10.28	
	1221	10.32	
	1389	10.38	
1300	1531	10.40	7.758
	1552	10.42	
	1681	10.43	7.798
	1687	10.47	
	1758	10.49	7.816
	1960	10.53	7.835
	2013	10.55	7.849
	2122	10.58	7.871
	2298	10.66	7.915
	2365	10.66	7.926
1350	1236	10.12	
	1415	10.15	
	1553	10.19	7.632
	1575	10.20	
	1702	10.24	7.687
	1712	10.26	
	1789	10.28	7.682
	1985	10.34	7.732
	2042	10.36	7.747
	2160	10.42	7.781
	2328	10.49	7.817
	2398	10.50	7.833
1400	1436	9.93	
	1575	9.97	7.487
	1599	9.97	
	1729	10.03	7.534
	1732	10.07	
	1813	10.09	7.555
	2009	10.17	7.616
	2071	10.18	7.631
	2202	10.23	7.656
	2365	10.29	7.684
	2439	10.33	7.704

Temp. (°C)	Druck (bar)	ϱ (g/cm^3)	ln(G)
1425	1446	9.82	
	1582	9.85	7.421
	1610	9.86	
	1742	9.92	7.449
	1744	9.94	
	1828	9.96	7.469
	2024	10.06	7.538
	2088	10.07	7.552
	2216	10.15	7.602
	2376	10.22	7.638
	2455	10.21	7.648
1450	1594	9.71	7.303
	1621	9.73	
	1750	9.82	7.393
	1757	9.83	
	1837	9.85	7.410
	2039	9.93	7.452
	2105	9.96	7.467
	2237	10.01	7.512
	2394	10.10	7.560
	2471	10.12	7,588
1475	1602	9.61	
	1764	9.71	7.291
	1770	9.71	
	1852	9.74	7.309
	2048	9.85	7.395
	2116	9.86	7.410
	2251	9.92	7.447
	2405	10.03	7.508
1475	2487	10.05	7.526
1500	1783	9.52	
	1866	9.60	7.195
	2062	9.71	7.296
	2133	9.73	7.311
	2265	9.82	7.379
	2423	9.90	7.418
	2502	9.95	7.456
1520	1874	9.48	7.137
	2074	9.59	7.206
	2146	9.61	7.221
	2281	9.69	7.287
	2430	9.84	7.379
	2512	9.88	7.407
1540	2085	9.47	7.106
	2152	9.52	7.172
	2290	9.62	7.231
	2444	9.72	7.296
1560	2091	9.34	7.048
	2166	9.39	7.066
	2306	9.46	7.123
	2457	9.60	7.209
1580	2316	9.37	7.053
	2465	9.51	7.155
1600	2331	9.18	6.915
	2479	9.39	7.051
1610	2332	9.10	6.899
	2486	9.31	6.993

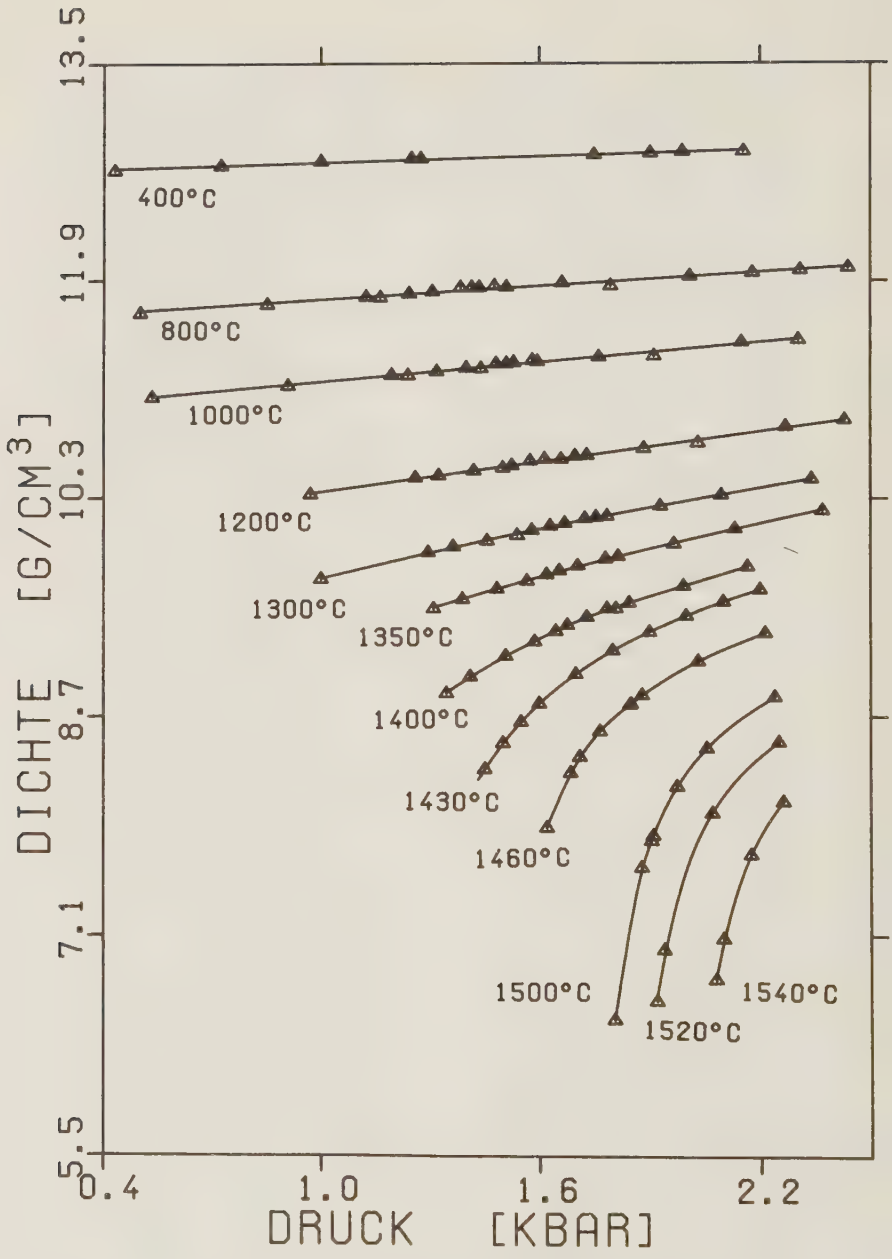


Abb. 6.1 Dichte des Quecksilbers (Isothermen entsprechend Tab. 6.1)

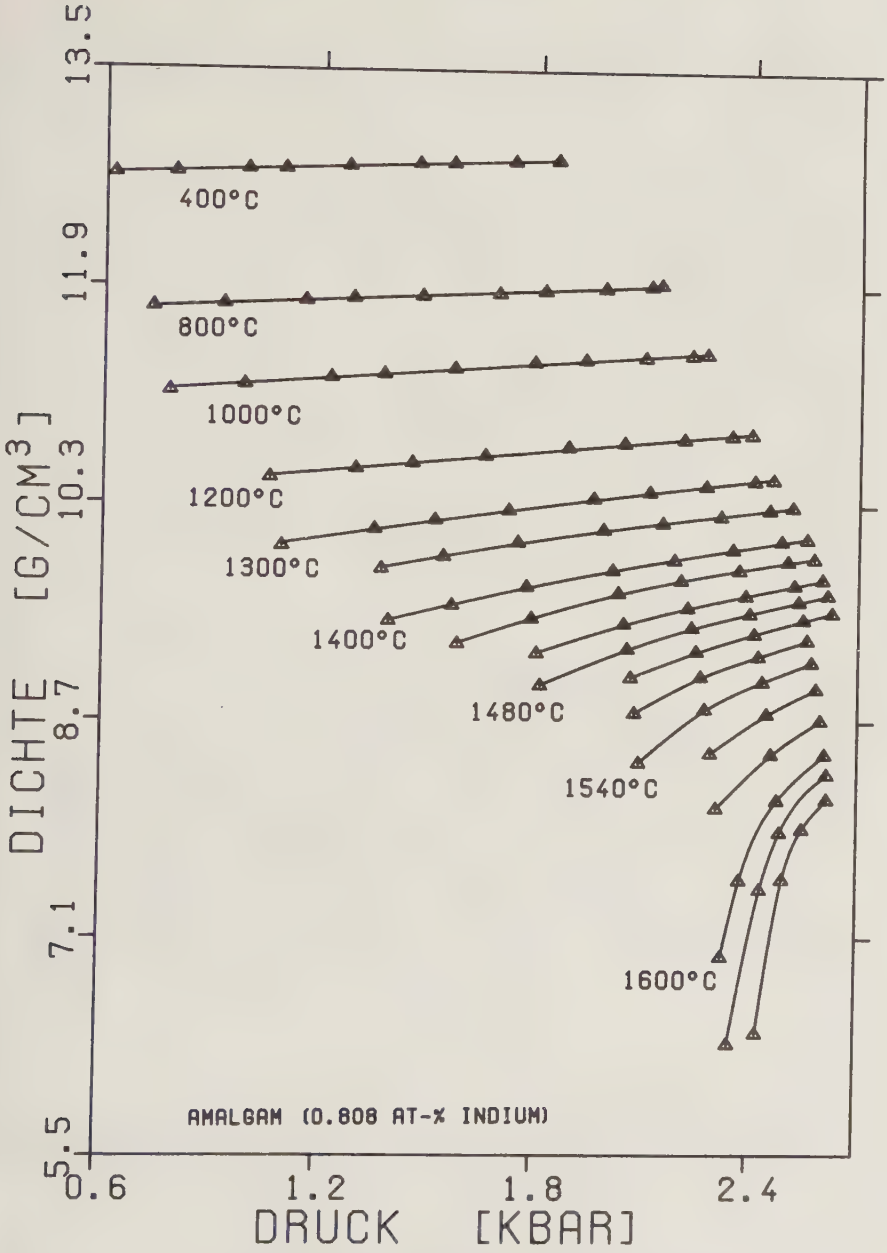


Abb. 6.2 Dichte des Amalgams mit 0.808 At-% Indium
(Isothermen entsprechend Tab. 6.2)

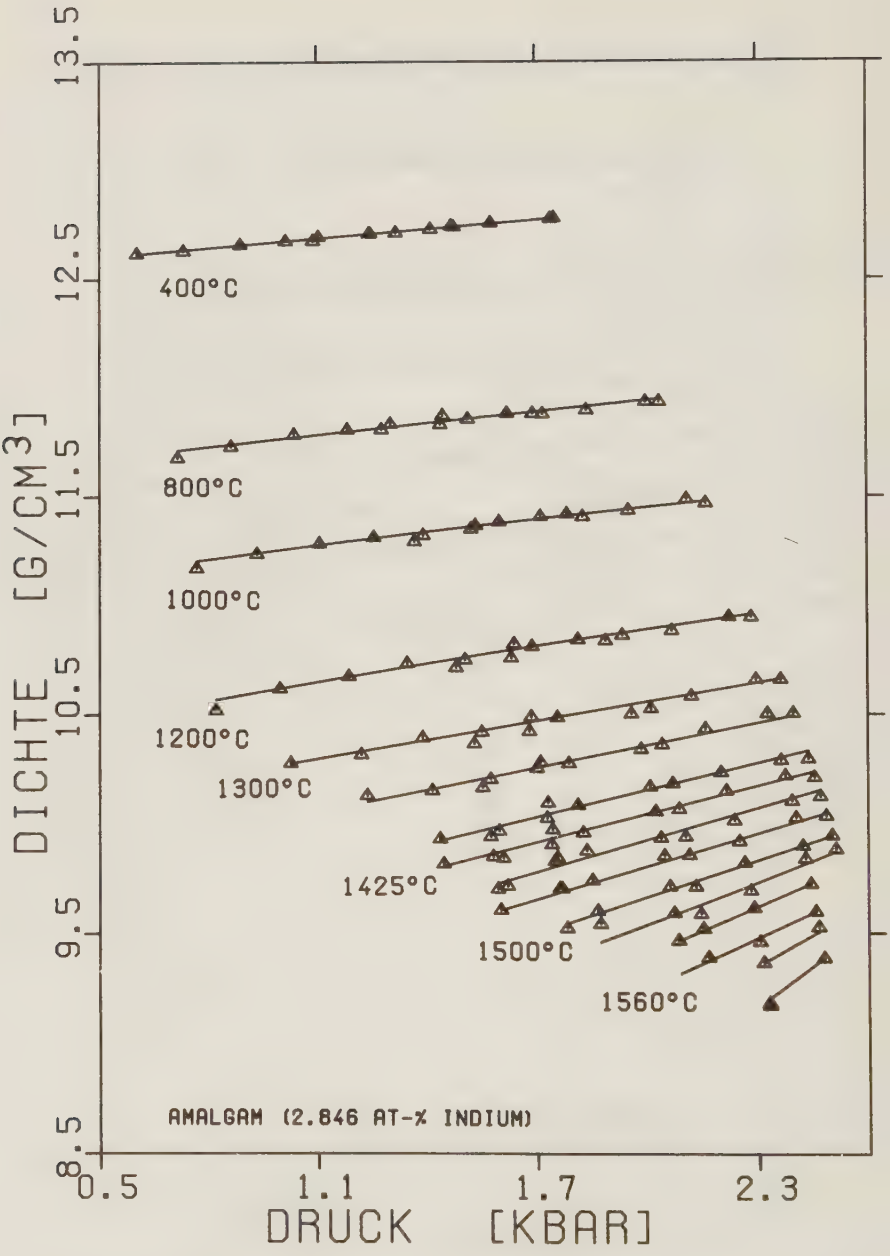


Abb. 6.3 Dichte des Amalgams mit 2.846 At-% Indium
(Isothermen entsprechend Tab. 6.4)

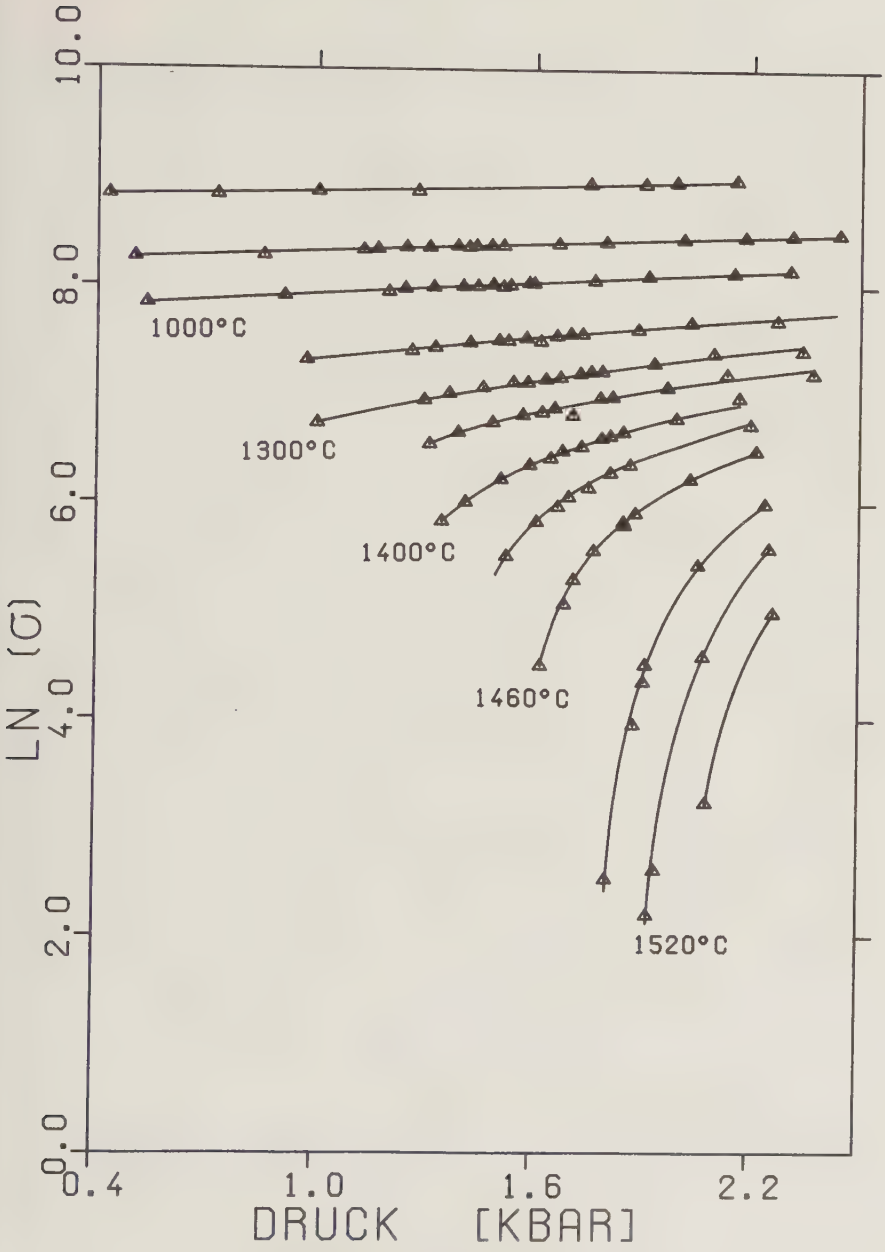


Abb. 6.4 Natürlicher Logarithmus der Leitfähigkeit des Quecksilbers (Isothermen entsprechend Tab. 6.1)

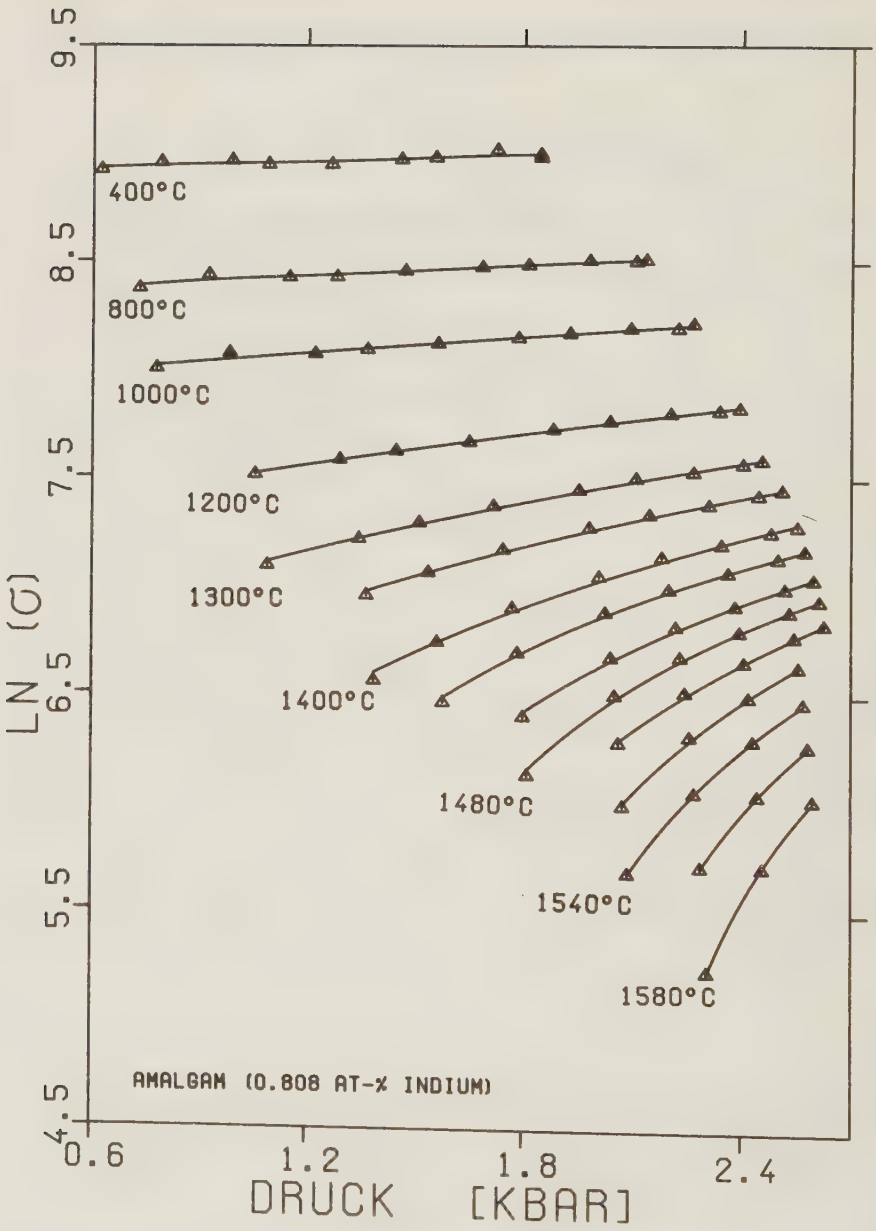


Abb. 6.5 Natürlicher Logarithmus der Leitfähigkeit des Amalgams mit 0.808 At-% Indium (Isothermen entsprechend Tab. 6.2)

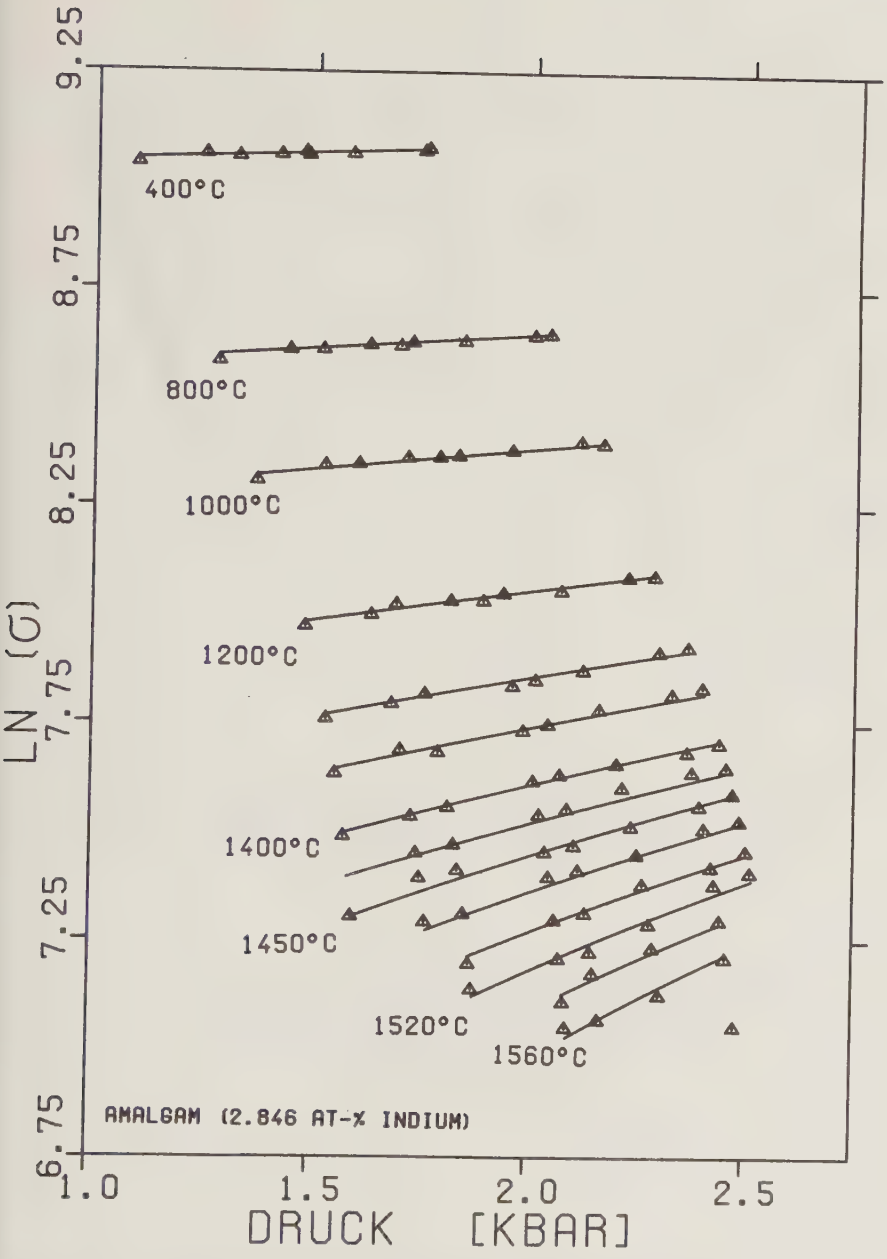


Abb. 6.6 Natürlicher Logarithmus der Leitfähigkeit des Amalgams mit 2.846 At-% Indium (Isothermen entsprechend Tab. 6.4)

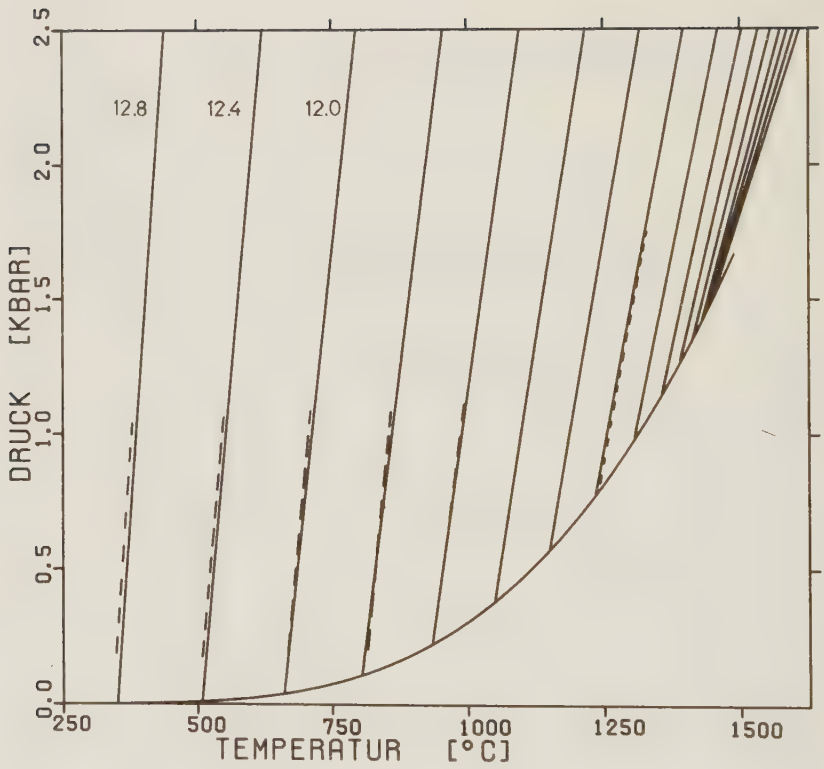


Abb. 6.7 Dichte des Quecksilbers
Isochoren (berechnet mit den in Tabelle 6.5 angegebenen Isochorengleichungen)
— — — — Ross et al. (L17)
-------- Cusack et al. (L28)

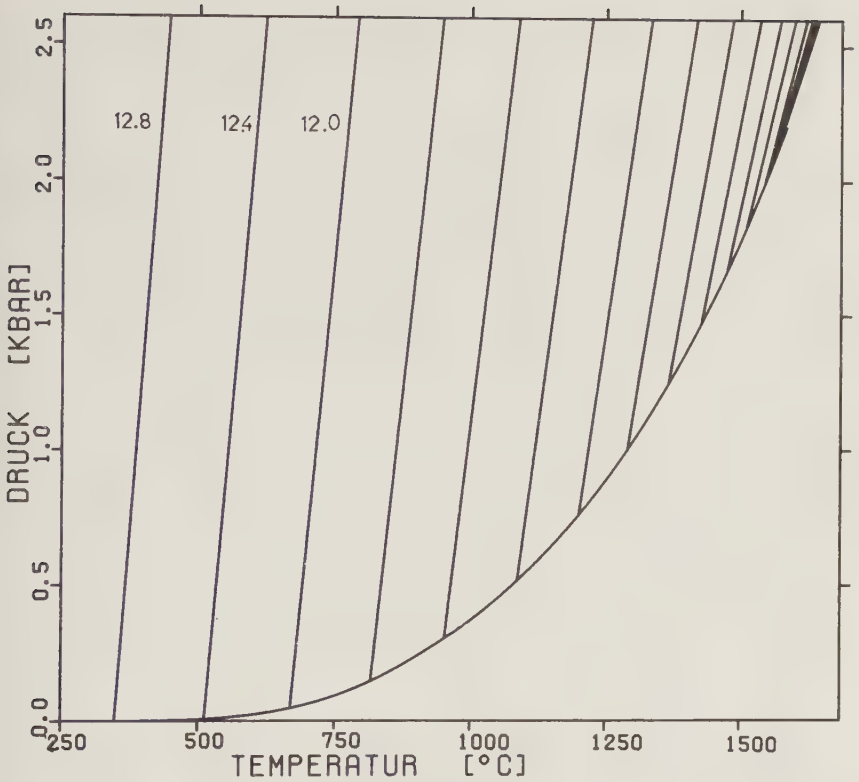


Abb. 6.8 Dichte des Amalgams mit 0.808 At-% Indium
Isochoren (berechnet mit den in Tabelle
6.6 angegebenen Isochorengleichungen)

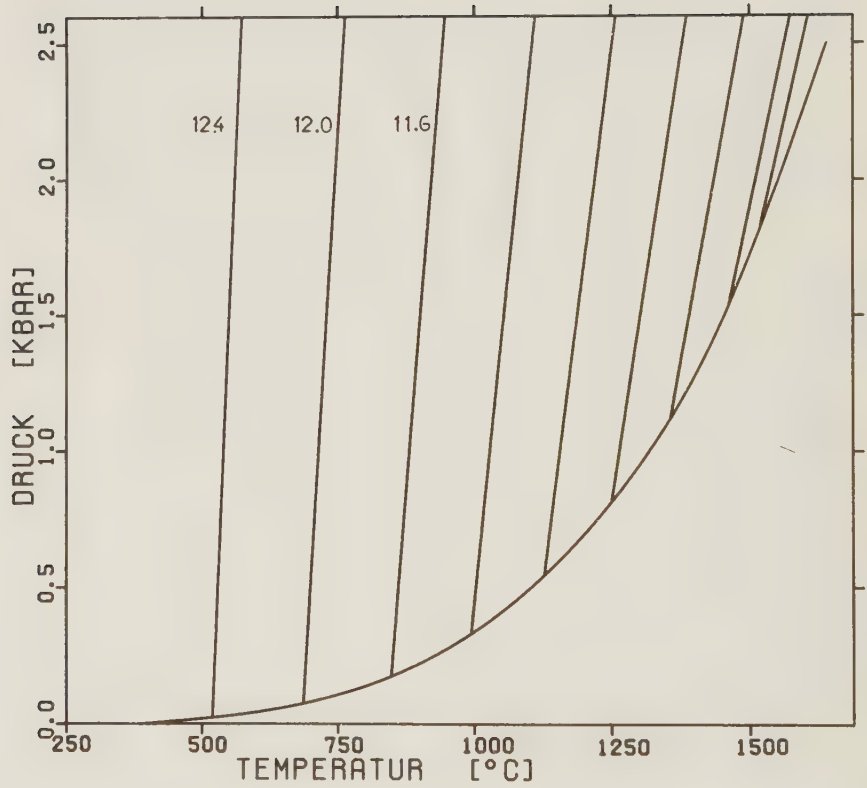


Abb. 6.9 Dichte des Amalgams mit 2.846 At-% Indium
Isochoren (berechnet mit den in Tabelle
6.7 angegebenen Isochorengleichungen)

Koeffizienten der Isochorengleichung

$$P = \gamma_T \cdot T + P_i$$

Dichte (g/cm^3)	Tab. 6.5 Hg γ_T (bar/K)	Tab. 6.5 Hg P_i (bar)	Tab. 6.6 HgIn (0.808 At-% In) γ_T (bar/K)	Tab. 6.6 HgIn (0.808 At-% In) P_i (bar)	Tab. 6.7 HgIn (2.846 At-% In) γ_T (bar/K)	Tab. 6.7 HgIn (2.846 At-% In) P_i (bar)
12.8	27.956	-17439	26.882	-16703		
12.4	21.763	-16997	23.689	-18596	47.497	-37611
12.0	18.139	-16898	21.081	-19820	32.680	-31289
11.6	15.723	-16838	18.860	-20410	24.507	-27300
11.2	13.957	-16631	16.947	-20465	19.328	-24167
10.8	12.577	-16254	15.281	-20262	15.752	-21525
10.4	11.501	-15801	13.816	-19594	13.135	-19202
10.0	10.614	-15230	12.517	-18564	11.137	-17036
9.6	9.830	-14542	11.358	-17368	9.561	-15061
9.4					8.892	-14114
9.2	9.166	-13791	10.319	-16067		
8.8	8.546	-12945	9.385	-14732		
8.4	7.987	-12115	8.548	-13417		
8.0	7.490	-11340	7.808	-12196		
7.6	7.035	-10590	7.164	-11048		
7.2	6.618	- 9893	6.614	-10048		
6.8	6.247	- 9264	6.145	- 9191		

6.2. Vergleich mit anderen Autoren

Für die Indiumamalgame liegt bisher, soweit bekannt, nur eine Arbeit vor, in der die P-V-T-Daten bei Bedingungen über 250°C und 1 bar gemessen wurden (L33). Die Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten ist sehr schlecht. Allerdings ist auch die Übereinstimmung der in (L33) angegebenen P-V-T-Daten für reines Quecksilber mit den von allen anderen Autoren angegebenen sehr schlecht ($\Delta\varrho/\varrho$ ist teilweise größer als 10 %). Deswegen erscheint ein weiterer Vergleich der Werte nicht sinnvoll.

Die Leitfähigkeiten der Indiumamalgame bis zu einer Konzentration von 3 At-% Indium, Temperaturen bis 1500°C und Drucken bis 1700 bar wurden von M. Zillgitt gemessen (L34). Einige der von Zillgitt angegebenen Werte wurden auf die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen umgerechnet und sind in Tabelle 6.8 mit Werten aus dieser Arbeit zusammengestellt.

Tabelle 6.8

Temperatur/ Druck	0.808 At-% Indium ln (σ)		2.846 At-% Indium ln (σ)	
	(L34)	diese Arbeit	(L34)	diese Arbeit
1000°C/ 1476 bar	8.135	8.107	8.37	8.33
1300°C/ 1609 bar	7.40	7.33	7.85	7.77
1500°C/ 1683 bar	5.54	5.5	7.31	7.1

Man sieht,daß bis auf eine kleine systematische Abweichung die Übereinstimmung sehr gut ist. Die Abweichung

kann bei konstantem Druck durch eine Temperaturdifferenz von ca. 10°C bewirkt werden.

Für die P-V-T-Daten existieren in der Literatur im wesentlichen vier Arbeiten, bei denen die erfaßten Meßbereiche allerdings sehr verschieden sind (L17,L28, L27,L29). In die Isochorendarstellung des reinen Quecksilbers (Abb. 6.7) sind einige Isochoren, wie sie von Postill et al (L17) und Cusack (L28) gemessen wurden eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Die niedrigste in diesen Arbeiten erreichte Dichte liegt allerdings nur bei 10 g/cm^3. In den beiden anderen Arbeiten von Kikoin et al (L27) und Hensel et al (L29) werden Dichten bis zu sehr viel höheren Drucken und Temperaturen angegeben. In Tabelle 6.9 werden einige Werte aus diesen Arbeiten den in dieser Arbeit ermittelten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 6.9

Temperatur/ Druck	Dichte (g/cm^3) Hensel et al (L29)	Kikoin et al (L27)	Diese Arbeit
1000°C/ 2000 bar		11.15	11.16
1400°C/ 2000 bar		9.49	9.66
1500°C/ 2000 bar	8.87	8.02	8.29
1500°C/ 2200 bar	9.17	8.80	8.77

Die Übereinstimmung der verschiedenen Werte ist recht unterschiedlich. Die Abweichung der in dieser Arbeit ermittelten Daten von den von Hensel et al angegeben beträgt sytematisch bis zu 8 %. Mit den von Kikoin et al

angegebenen Dichten ist die Übereinstimmung gut. Die Abweichung beträgt maximal 3 %. Es ist anzunehmen, daß der größte Teil dieser Abweichungen auf Fehler in der Temperaturmessung der beiden oben zitierten Arbeiten zurückzuführen ist.

In Tabelle 6.10 wird ein Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Leitfähigkeiten mit den von anderen Autoren (L27,L29,L38) berichteten vorgenommen.

Tabelle 6.10 ($\ln(\sigma)$)

Temperatur/ Druck	Schmutzler et al (L38)	Kikoin et al(L27)	Hensel et al(L29)	diese Arbeit
1000°C/ 1400 bar	8.01			8.00
1200°C/ 1260 bar	7.44			7.48
1200°C/ 2032 bar	7.68			7.67
1400°C/ 1410 bar	6.06		6.12	6.00
1400°C/ 2166 bar	6.93	6.82	7.32	6.98
1500°C/ 1905 bar	3.95	2.55	4.35	4.25

Mit den von R. Schmutzler angegebenen Werten ist die Übereinstimmung sehr gut. Lediglich bei 1500°C und 1905 bar ist die Abweichung mit 25 % in der Leitfähigkeit etwas größer. Auch dieser Fehler läßt sich innerhalb der angegebenen Temperaturgenauigkeiten erklären. Eine Temperaturdifferenz in diesem Bereich von 5°C verschiebt die Leitfähigkeit bei konstantem Druck um ca. 30 %, d.h. auch für diese Leitfähigkeit ist die Übereinstimmung gut. Die Resultate der beiden anderen Autoren weichen

stärker von den Werten, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, ab,jedoch liegen auch hier die Abweichungen innerhalb der jeweils angegebenen Fehlergrenzen.

6.3. Fehlerdiskussion

Im folgenden werden die möglichen Maximalfehler der einzelnen Meßgrößen Druck, Temperatur, Dichte, Leitfähigkeit und Konzentration diskutiert.

Druck: Der maximale Fehler für die Druckanzeige wird vom Hersteller der verwendeten Druckdose zu 0.15 % vom Endwert des Meßbereichs angegeben. Dies entspricht bei einem Meßbereich von 0 bis 4000 bar einer maximalen Abweichung von ± 6 bar. Diese Unsicherheit konnte durch Eichen der Druckdose auf einer Druckwaage, die eine Genauigkeit von 0.04 % hat, auf $\Delta P/P = \pm 0.1$ % gesenkt werden.

Temperatur: Bei der Temperaturmessung setzt sich der Fehler aus drei Anteilen zusammen: 1) Eichfehler der Thermoelemente, 2) Temperaturgradienten in der Zelle, die trotz der drei unabhängig voneinander regelbaren Öfen unvermeidlich sind, 3) Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung, hervorgerufen durch das "kontinuierliche" Meßverfahren. Diese drei Anteile sind für die Diskussion der Ergebnisse von unterschiedlicher Bedeutung. So hat Anteil 1 bei der Zuordnung der Leitfähigkeit zur Dichte nur wenig Bedeutung, da es dabei in erster Linie auf Temperaturunterschiede (z.B. bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei konstanter Dichte), nicht aber auf den Absolutwert der Temperatur ankommt. Eine große Rolle dagegen spielt Anteil 1 bei der Zuordnung der Leitfähigkeiten und der Dichten zu den Absolutwerten der Temperaturen. Anteil 2 hingegen

bildet den entscheidenden Fehler bei der Zuordnung der Leitfähigkeiten zu den Dichten, da durch einen Temperaturgradienten die Dichte ebenfalls einen Gradienten aufweist. Dies hat zur Folge, daß die Leitfähigkeitsmessung unter Umständen bei einer Dichte vorgenommen wird, die nicht der gemessenen mittleren Dichte in der Zelle entspricht. Anteil 3 am Temperaturfehler beträgt maximal ± 0.2°C. Insgesamt beträgt der maximale absolute Fehler in der Temperatur $\Delta T/T = \pm 1$ %. Der aus Temperaturgradienten resultierende maximale Fehler wurde zu ± 2°C abgeschätzt.

Dichte: Bei der Dichte sind entsprechend des in Kap. 5 beschriebenen Auswertverfahrens verschiedene Fehlerquellen zu berücksichtigen.

1) Fehler in der Eichung und in der Reproduzierbarkeit der Volumenanzeige. Dieser beträgt im gesamten Meßbereich ± 2 mm^3. Der daraus resultierende Fehler in der Dichte beträgt bei hohen Dichten (11 g/cm^3) ± 0.07 %, bei kleinen Dichten (7 g/cm^3) ± 0.13 %.

2) Nullpunktverschiebung der Volumenanzeige während der gesamten Dauer der Messung an einer Konzentration, hervorgerufen durch Veränderungen in der Dichtung zwischen Molybdän- und Stahlteil des Balgraums. Dieser Fehler beträgt maximal ± 1.5 mm^3 oder 0.005 g/cm^3 in der Dichte. Er beeinflußt in erster Linie die Steigung der Dichteisochoren und Dichteisothermen, d.h. den Spannungskoeffizienten und die Kompressibilität.

3) Ungenauigkeit beim Bestimmen des Zellvolumens. Das Zellvolumen wurde bei 20°C auf ± 0.03 % genau bestimmt. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Totvolumens im Zellschaft beträgt 0.15 %. Da das Totvolumen nur 3 % vom Zellvolumen ausmacht und außerdem zum größten Teil im kalten Bereich ist, trägt diese Ungenauigkeit nur ± 0.02 % zum Fehler im Zellvolumen bei. Dazu kommt noch ein Fehler in der Korrektur des Zellvolumens mit

Temperatur und Druck. Die durch die endliche Kompressibilität $\varkappa_{Mo}$ und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{Mo} nötige Korrektur des Zellvolumens beträgt maximal 2.5 % des Zellvolumens. Diese Korrektur konnte auf 5 % genau vorgenommen werden. Der maximale Fehler der Zellvolumenbestimmung beträgt somit insgesamt ± 0.2 % bei den höchsten Temperaturen.

4) Fehler, der bei der Dichtekorrektur im Totvolumen des Schafts gemacht wird. Die maximale nötige Korrektur bei den kleinsten Dichten beträgt 0.2 g oder 0.08 g/cm^3 in der Dichte. Diese Korrektur konnte auf Grund der genauen Kenntnis des Temperaturverlaufs im Schaft auf 10 % genau vorgenommen werden. Der daraus resultierende Fehler beträgt ± 0.007 g/cm^3 oder 0.1 % im Bereich der kleinsten Dichten.

5) Fehler, die durch Ungenauigkeiten bei den Korrekturen im Balgraum bewirkt werden (Kompression und thermische Ausdehnung des Quecksilbers bzw. des Amalgams). Dieser Fehler beträgt maximal ± 0.5 mm^3 oder 0.02 %.

Der sich aus diesen fünf Beiträgen zusammensetzende maximale Gesamtfehler für die Dichtebestimmung beträgt 0.5 % bei den kleinsten Dichten.

Leitfähigkeit: Bei der Leitfähigkeit sind zwei Fehlerquellen zu berücksichtigen:

1) Fehler, hervorgerufen durch die Meßgeräte (± 0.3 %).

2) Fehler bei der Korrektur der Zellkonstanten mit der Temperatur. Die maximale Korrektur betrug 1.5 %. Diese Korrektur konnte auf 10 % genau vorgenommen werden, so daß sich hierdurch ein Fehler von ± 0.15 % in der Leitfähigkeit ergibt.Der aus beiden Beiträgen resultierende maximale Fehler beträgt ± 0.5 %.

Konzentration: Die Einwaage der beiden Komponenten der Amalgame erfolgte auf ± 1 mg genau. Bei der kleinsten

in dieser Arbeit untersuchten Indiumkonzentration von 0.808 At-% betrug die eingewogene Indiummasse ca. 1 g. Daraus ergibt sich ein maximaler Fehler in der Konzentration von ± 0.1 %.

Bei der Zuordnung der einzelnen Meßparameter untereinander müssen die einzelnen Fehler mit unterschiedlicher Wichtung berücksichtigt werden. Bei Zusammenfassung aller Fehler bei der Diskussion der Abhängigkeit der Leitfähigkeit bzw. der Dichte von Druck und Temperatur kann der resultierende gesamte Maximalfehler relativ groß werden. Er beträgt z.B. ± 0.8 % bei einer Dichte von 11 g/cm^3 und einer Temperatur von 1100°C und steigt an auf ± 4 % bei einer Dichte von 6.5 g/cm^3 und einer Temperatur von 1520°C.

7. DISKUSSION

Die Abb. 6.1 und 6.4 in Kap. 6 zeigen für die Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit und der Dichte des reinen Quecksilbers einen sehr ähnlichen Verlauf. Es ist deutlich zu erkennen, daß in Gebieten großer Dichteänderungen auch große Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten sind. Die Abnahme der Leitfähigkeit von Werten, wie sie typisch für Metalle sind ($\sigma = 10^3$ bis $10^4 \Omega^{-1}cm^{-1}$), zu Werten, wie sie typisch für Nichtmetalle sind ($\sigma =$ 1 bis $10 \Omega^{-1}cm^{-1}$), wird im wesentlichen durch eine Änderung des zwischenatomaren Abstandes bewirkt, d.h. durch die Änderung der Dichte (der Temperatureffekt ist dagegen klein). Dies wird durch Abb. 7.1 deutlich. Es ist dort der natürliche Logarithmus der Leitfähigkeit als Funktion der Quecksilberdichte ϱ bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Für Dichten größer als 9 g/cm^3 ist der Temperatureffekt klein; erst bei Dichten kleiner als 9 g/cm^3 ist ein deutlicher Anstieg der Temperaturabhängigkeit zu erkennen (Abb. 7.2).

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, ist der durch Änderung der Dichte hervorgerufene Übergang vom Metall zum Nichtmetall in fluiden Systemen in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden (für die Metalle Rb, Cs, K (L10-L15); für Hg (L16-L29)). Man kann deutlich drei Bereiche unterscheiden:

1) Einen Bereich bei hohen Dichten. Hier haben die elektrischen Transportgrößen typisch metallische Werte, die durch das freie Elektronenmodell hinreichend beschrieben werden können. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Dichte wird im wesentlichen bestimmt durch die Änderung der mittleren freien Weglänge der Elektronen (L53, L56).

2) Einen Bereich, in dem die mittlere freie Weglänge

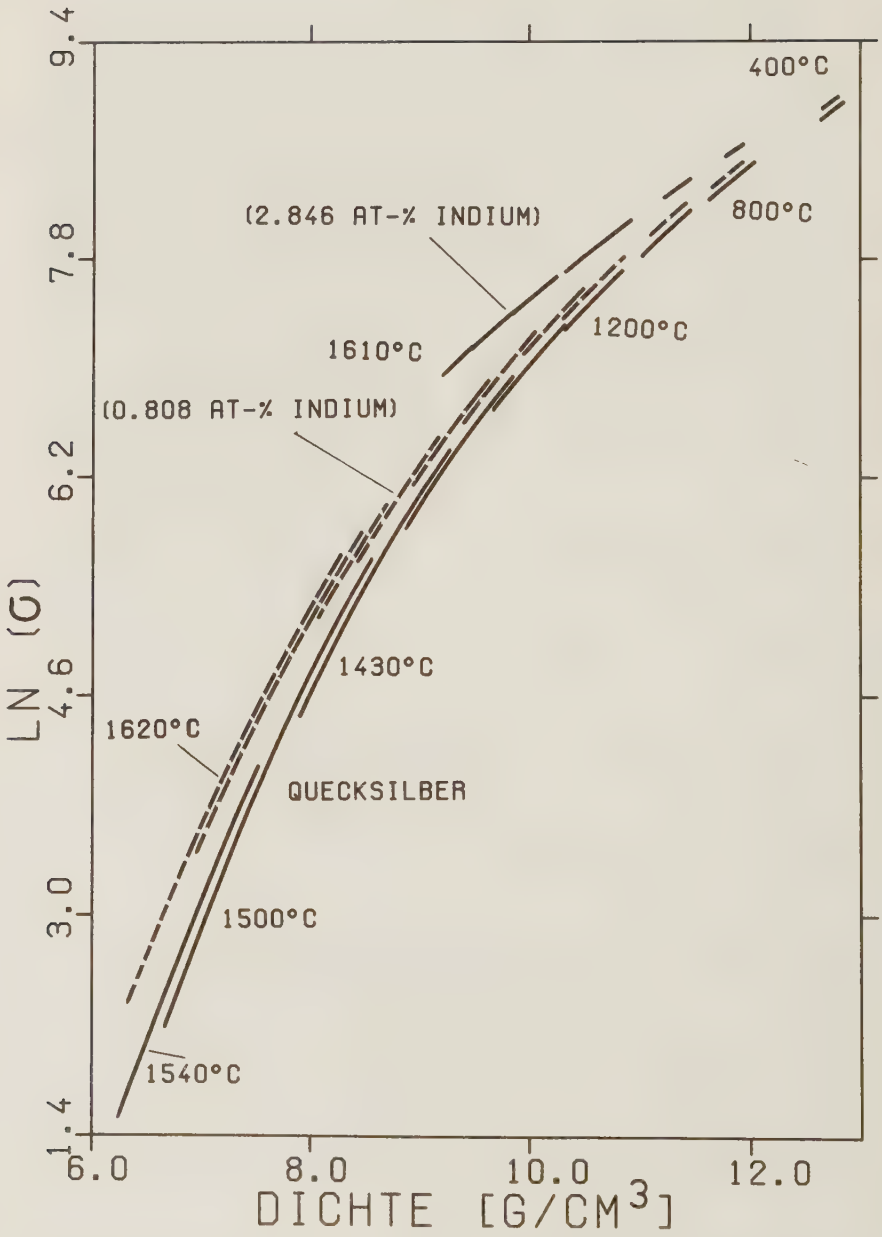


Abb. 7.1 ln(G) des reinen Quecksilbers und der Amalgame mit 0.808 und 2.846 At-% Indium gegen die Dichte

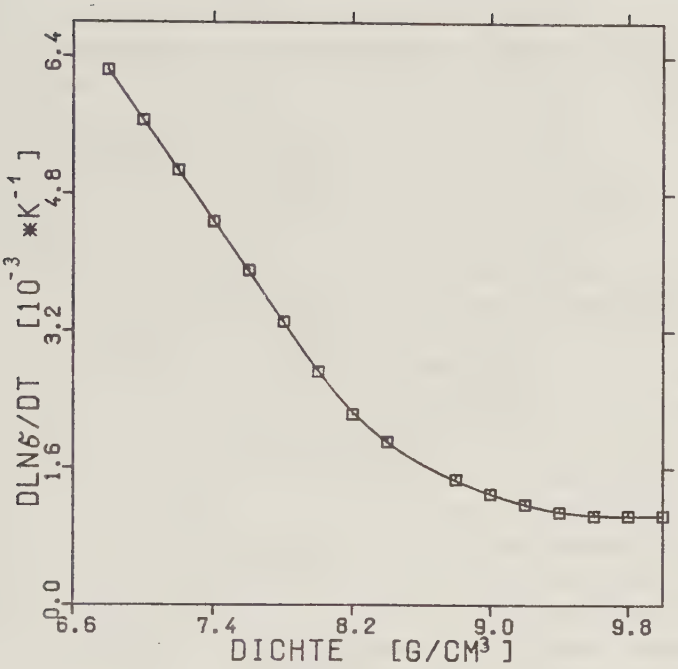


Abb. 7.2 Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei konstanter Dichte (reines Quecksilber)

der Elektronen, berechnet nach dem freien Elektronenmodell, kleiner wird als der zwischenatomare Abstand. In diesem Bereich wird die Dichteabhängigkeit der Transportgrößen durch die Änderung der Zahl der freien Elektronen bzw. der Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante erklärt (L64). Es verschwinden hier die typisch metallischen Eigenschaften.

3) Einen nichtmetallischen Bereich. In diesem Bereich sind die Elektronenzustände an der Fermikante lokalisiert. Sie müssen zuerst durch thermische Anregung zu höheren Energien angehoben werden, wo sie frei beweg-

lich sind. In diesem Bereich ist eine große positive Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu erwarten (L54,L55).

Der Metall- Nichtmetallübergang im Übergangsbereich (2) muß, wie in der Einleitung schon erwähnt, alle Eigenschaften des fluiden Quecksilbers beeinflussen. Da die in dieser Arbeit erhaltenen P-V-T-Daten eine ausreichende Genauigkeit haben, soll nun das Verhalten der P-V-T-Daten in diesem Übergangsgebiet diskutiert werden. Danach wird das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit und der Einfuß der Zugabe von dreiwertigem Indium auf den Metall- Nichtmetallübergang diskutiert.

7.1 Zustandsgleichung des reinen Quecksilbers

In vielen Diskussionen der thermodynamischen Eigenschaften von fluiden Systemen wird folgende Annahme gemacht (L43,L69):
Die gesamte Wechselwirkung zwischen den N Teilchen des Systems kann als Summe von voneinander unabhängigen Paarwechselwirkungen U(r) behandelt werden.

$$U(N) = \sum_{1 \le i < j} u(r_{ij}) \qquad \text{mit} \qquad r_{ij} = r_i - r_j$$

Für die Edelgase führt diese Näherung zu sehr guten Ergebnissen. Bei Metallen ist diese Näherung prinzipiell mit Schwierigkeiten verbunden, da durch die freien Elektronen praktisch ein Zweikomponentensystem vorhanden ist. Trotzdem sind auch für Metalle effektive Paarpotentiale konstruiert worden (L69,L43,L42). Es handelt sich hierbei um Paarpotentiale von Ionen, deren weitreichende Coulombkräfte durch das Elektronengas abgeschirmt werden. Diese Paarpotentiale sind also immer Funktionen der Elektronendichte und sind somit, im Gegensatz zu den Paarpotentialen von z.B. Edelgasen, von der Dichte und gering-

fügig von der Temperatur abhängig. Solange die Dichte groß genug ist, d.h. das System sich im metallischen Bereich befindet,wird diese Dichteabhängigkeit nur über die Elektronendichte und die durch die Elektronen bewirkte Abschirmung der einzelnen Ionenpotentiale zustande kommen. Es wurde weiter oben schon darauf hingewiesen, daß man im Falle des Quecksilbers jedoch schon bei relativ kleinen Dichteverringerungen in einen Bereich kommt (Abb. 7.1, Dichte: 10.5 g/cm^3, Leitfähigkeit: 1500 $\Omega^{-1}cm^{-1}$), in dem ein anderer Effekt überwiegt. Hier ändert sich auf Grund des Metall- Nichtmetallübergangs die Natur der Wechselwirkung und damit der Typ der Paarwechselwirkung $u(r_{ij})$ grundlegend. Das vorher zwischenionische Potential im Metall (durch die freien Elektronen abgeschirmt) geht in ein normales zwischenatomares Paarpotential zwischen ungeladenen Teilchen über. Dies wird hervorgerufen durch das Lokalisieren der Elektronen bei ihren Atomen. Die beiden Effekte überlagern sich,und es soll im folgenden versucht werden, sie mit Hilfe der gemessenen P-V-T-Daten zu trennen.

Wie aus einer Reihe von Arbeiten bekannt ist, läßt sich ein Teil der Gleichgewichtseigenschaften, wie z.B. die radiale Verteilungsfunktion (L52) und auch einige Transporteigenschaften von Metallen, wie z.B. Diffusion (L21), im Rahmen eines Hartkugelmodells gut beschreiben. Diese Eigenschaften werden im flüssigen Metall also vor allem durch den abstoßenden Teil im zwischenionischen Paarpotential bestimmt. Die berechneten effektiven Paarpotentiale zeigen, daß ihr anziehender Anteil nicht sehr stark ist. Die Tiefe des ersten Minimums ist in der Größenordnung der thermischen Energie kT. Dieser geringe anziehende Anteil paßt nicht zu der großen Kohäsions-

energie, wie sie in Metallen beobachtet wird. Diese wird zum größten Teil durch die Energie des freien Elektronengases bestimmt. Der Anteil des Paarpotentials zur Kohäsionsenergie ist also im Vergleich zum Anteil der freien Elektronen vernachlässigbar.Dies ist ein vollkommen unterschiedliches Verhalten gegenüber Nichtmetallen (L40). Für die folgende Diskussion soll deshalb das metallische Paarpotential durch ein Hartkugelpotential ersetzt werden. Um jedoch die weiter oben beschriebene Dichteabhängigkeit der effektiven Paarpotentiale in Metallen zu berücksichtigen, wird hier ein dichteabhängiger Hartkugeldurchmesser eingeführt, d.h. es wird der dichteabhängige, abstoßende Teil des Potentials durch einen dichteabhängigen Hartkugeldurchmesser ersetzt.

An Stelle einer direkten Berechnung der Kohäsionsenergie als Funktion der Dichte (bzw. des Volumens), wie sie in vielen Arbeiten versucht worden ist (L40,L43), soll eine Zustandsgleichung diskutiert werden, die der von Longuet - Huggins und Widom (L58,L71) für harte Kugeln mit anziehenden Kräften zwischen den Kugeln entwickelten sehr ähnlich ist. Dabei werden folgende zwei Annahmen gemacht:

1) Die Volumenabhängigkeit der Entropie des Hartkugelsystems wird durch die anziehenden Kräfte nicht beeinflußt.

2) Die anziehenden Kräfte erbringen zusätzlich zur Energie der harten Kugeln einen Beitrag, der eine stetige Funktion der Dichte bei konstanter Temperatur ist.

Die zweite Annahme ist für ein Metall, bei dem die Kohäsion durch die gleichmäßig verteilten Elektronen und nicht durch Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn entsteht, plausibel. Sie ist weiterhin durch die

oben erwähnten Berechnungen der Kohäsionsenergie theoretisch begründet.

Mit den beiden Annahmen und der thermodynamischen Beziehung:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \qquad (7.1)$$

(F = freie Energie, S = Entropie, U = innere Energie) folgt direkt die Beziehung:

$$P = P_o - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad , \qquad (7.2)$$

wobei der erste Term

$$P_o = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

gleich dem nach dem Modell harter Kugeln ohne Anziehung berechneten Druck ist. Üblicherweise wird dieser Term als Strukturdruck bezeichnet.

Der Hartkugeldruck ist in Computersimulationsexperimenten ermittelt worden (L43,L72,L70). Weiterhin existieren einige gute Näherungen in analytischer Form (L45,L60,L74). Einer dieser analytischen Ausdrücke ist der von Starling und Carnaham (L60) angegebene. Er stimmt am besten mit den Computerexperimenten überein und soll deshalb im folgenden verwendet werden.
Der Druck ist gegeben durch

$$P_o = \frac{RT}{V} \cdot \frac{(1+y+y^2-y^3)}{(1-y)^3} \qquad (7.3)$$

(R = Gaskonstante, T = Temperatur (K), V = Molvolumen), y ist die Packungsdichte. Sie ist mit dem Hartkugeldurchmesser über die Beziehung

$$y = \frac{\pi \cdot N_L \cdot \sigma^3}{6 \cdot V} \qquad (7.4)$$

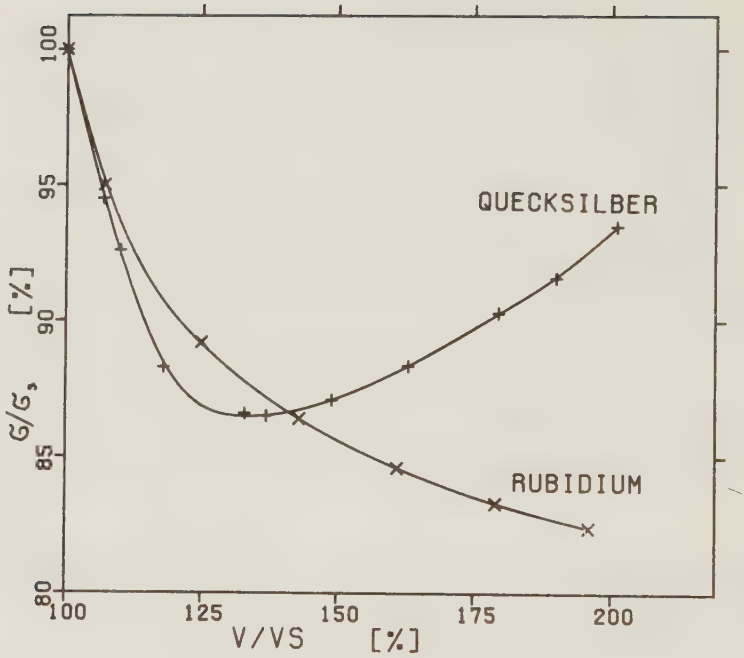


Abb. 7.3 Relativer Hartkugeldurchmesser des Quecksilbers und des Rubidiums als Funktion des relativen Volumens (V_s = Volumen am Schmelzpunkt)

verknüpft (N_L = Loschmidtzahl, σ = Hartkugeldurchmesser).

In Abb. 7.3 ist der relative Hartkugeldurchmesser σ / σ_s (σ_s = Hartkugeldurchmesser des Quecksilbers bzw. des Rubidiums am Schmelzpunkt) gegen das relative Volumen V/V_s (V_s = Volumen am Schmelzpunkt) aufgetragen.
Der Hartkugeldurchmesser am Schmelzpunkt σ_s wurde folgendermaßen bestimmt:
Wie von Ashcroft und Lekner (L48) gezeigt wurde, kann für Metalle die radiale Verteilungsfunktion am Schmelzpunkt im Rahmen des Hartkugelmodells gut mit einer

Packungsdichte zwischen 0.45 und 0.47 beschrieben werden. Mit der Quecksilberdichte am Schmelzpunkt von 13.68 g/cm^3 (V_s = 14.66 cm^3/Mol) und y = 0.45 erhält man somit σ_s = 2.756 10^{-8} cm.

Der Hartkugeldurchmesser für die größeren Volumina wurde aus den gemessenen P-V-T-Daten auf folgende Weise bestimmt: Die Isochoren sind innerhalb des Meßbereichs und innerhalb der Meßgenauigkeit Geraden (Abb. 6.7). Unter Verwendung der Beziehung

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

erhält man

$$T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma_T \cdot T \quad . \tag{7.5}$$

γ_T ist als Funktion von V in Abb. 7.4 aufgetragen. Aus Gleichung (7.3) und (7.5) erhält man

$$V \cdot \frac{\gamma_T}{R} = \frac{(1+y+y^2-y^3)}{(1-y)^3} \quad . \tag{7.6}$$

Aus y wird sodann nach (7.4) der Hartkugeldurchmesser bestimmt.

Der so ermittelte Hartkugeldurchmesser (Abb. 7.3) nimmt mit steigendem Volumen zuerst ab. Dieses Verhalten ist für Metalle nicht ungewöhnlich, wie der auf gleiche Art berechnete Hartkugeldurchmesser des Rubidiums in Abb. 7.3 zeigt. Dabei wurden die von H.P. Pfeifer (L13) gemessenen P-V-T-Daten verwendet. Die so ermittelten Hartkugeldurchmesser des Rubidiums stimmen gut mit denen überein, die aus der Beschreibung der kürzlich gemessenen Strukturdaten im Rahmen des Hartkugelmodells errechnet wurden (L52). Theoretische Berechnungen des effektiven Paarpotentials in verschiedenen Metallen (L40,L61) als

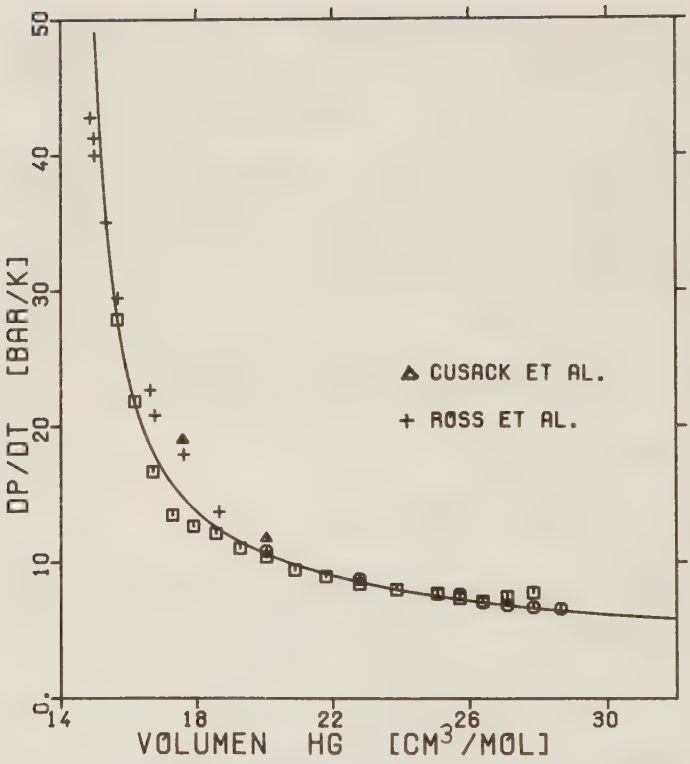


Abb. 7.4 Spannungskoeffizient des Quecksilbers (γ_T) als Funktion des Volumens

Funktion der Dichte zeigen, daß der erste Nulldurchgang des Potentials bei kleinen zwischenatomaren Abständen sich mit abnehmender Dichte zu kleineren Werten verschiebt. In erster Näherung kann man die Dichteabhängigkeit dieses Nulldurchgangs mit der des effektiven Hartkugeldurchmessers vergleichen. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß die Temperatur mit dem Volumen ansteigt, was ebenfalls eine Verschiebung des Hartkugeldurchmessers zu kleineren Werten bewirkt. Bei einem relativen Volumen von 130 % (Dichte: 10.5 g/cm^3) hat der effektive Hartkugeldurchmesser des Quecksilbers

ein Minimum und wird dann mit weiter steigendem Volumen (abnehmender Dichte) größer. Wie aus Abb. 7.1 ersichtlich, hat die Leitfähigkeit im Bereich des Minimums des Hartkugeldurchmessers einen Wert von ungefähr 1500 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, d.h. daß die im Rahmen des freien Elektronenmodells berechnete mittlere freie Weglänge der Elektronen von gleicher Größenordnung wie der mittlere zwischenatomare Abstand wird (L53). Dann muß, wie oben erwähnt, die Abnahme der Leitfähigkeit dadurch erklärt werden, daß die Zahl der freien Elektronen abnimmt und nicht mehr der Zahl der Valenzelektronen entspricht. Dies geht einher mit einer Zunahme des effektiven Hartkugeldurchmessers. Im Grenzfall unendlich kleiner Leitfähigkeiten, d.h. im verdünnten Quecksilbergas, muß der Hartkugeldurchmesser mit dem aus gaskinetischen Untersuchungen (Messung der Viskosität) bestimmten Wert von $2.945\ 10^{-8}$ cm (σ/σ_s = 107 %) übereinstimmen. Das bedeutet, daß er mit abnehmender Dichte bis zu diesem Wert zunehmen muß.

Beim Quecksilber wird der metallische Zustand durch ein Überlappen des gefüllten 6s- Bandes mit dem energetisch nächsthöherliegenden 6p- Band bewirkt. Bei abnehmender Dichte nimmt diese Überlappung ab und führt im Kristall zur Ausbildung einer Energielücke, d.h. zu einem Halbleiter. In der ungeordneten,fluiden Phase sind die Bandkanten nicht scharf. Dies rührt daher, daß Dichtefluktuationen auftreten. Im Bereich der Energielücke des Kristalls gibt es daher im fluiden System nur ein Minimum in der Zustandsdichte N(E), d.h. N(E) bleibt endlich (L64). Beim Quecksilber erfolgt die Ausbildung eines solchen Minimums in N(E) schon bei relativ hohen Dichten (L54,L55). Von Mott wurde mit Hilfe des "Anderson-Kriteriums" (L31,L36) für den Elektronentransport in ungeordneten Systemen gezeigt, daß bei Erreichen einer

bestimmten Tiefe des Minimums in N(E) die Elektronen im unmittelbaren Bereich des Minimums nicht mehr frei beweglich sind. Mott berechnete auch einen kritischen Wert für die Tiefe des Minimums in N(E), bei dem das Lokalisieren der Elektronenzustände einsetzen sollte. Er definierte dazu den Quotienten $g = N(E_F)/N(E_F)_{frei}$ (L54), der die Abweichung der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ von der Zustandsdichte $N(E_F)_{frei}$, wie sie sich nach dem freien Elektronenmodell errechnet, angibt. Diese Abnahme der Anzahl der freien Elektronen, sei es durch die einfache Variation der Dichte wie auch durch das Lokalisieren der Elektronen im Bereich des Metall- Nichtmetallübergangs, muß sich in den P-V-T-Daten vor allem auch über die Änderung der inneren Energie U bemerkbar machen.

In der sogenannten thermodynamischen Zustandsgleichung (7.2) wurde der Druck durch zwei Terme gegeben. Der erste Term, der Entropieterm, wird im wesentlichen durch den abstoßenden Anteil des zwischenatomaren Potentials bestimmt. Der zweite Term $(\partial U/\partial V)_T$ wird auch als negativer Binnendruck P_i bezeichnet. Mit

$$P_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

und Gleichung (7.2) erhält man

$$P = P_o + P_i \quad . \tag{7.6}$$

In Abb. 7.5 ist der aus den Meßdaten ermittelte Binnendruck gegen das Volumen aufgetragen. Er ist, da die Isochoren im Meßbereich Geraden sind, nicht von der Temperatur abhängig.
Über $P_i = -(\partial U/\partial V)_T$ erhält man

$$U(V) = \int\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = -\int P_i dV \quad , \tag{7.7}$$

d.h. der Binnendruck gibt direkt die Änderung der Kohäsionsenergie mit dem Volumen wieder.

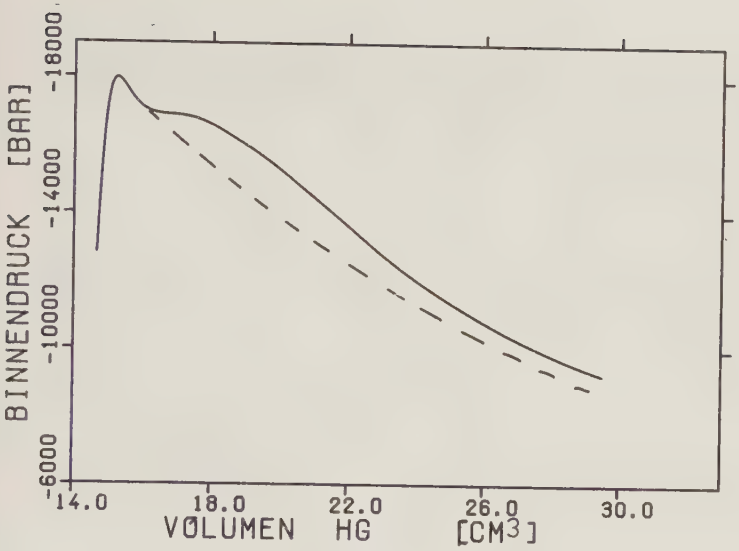


Abb. 7.5 Binnendruck des Quecksilbers als Funktion des Volumens

Wie aus Abb. 7.5 zu sehen ist, ändert sich die Kohäsionsenergie des Quecksilbers im gesamten aufgetragenen Bereich sehr stark, d.h. $(\partial U/\partial V)$ hat im gesamten erfaßten Volumenbereich hohe Werte.

Im metallischen Bereich wird für die Abhängigkeit der Kohäsionsenergie vom Volumen im allgemeinen folgende Form angenommen:

$$U = \frac{A1}{V^{1/3}} + \frac{A2}{V^{2/3}} + \frac{A3}{V} + A4$$

Dabei ist das erste Glied im wesentlichen durch die Elektronenaustauschenergie und das zweite durch die kinetische Energie der Elektronen gegeben. Das dritte Glied ist der Hauptbeitrag des Elektron - Ionen -

Potentials,und das vierte berücksichtigt die Korrelationsenergie (L58). In nicht zu großen Dichtebereichen sollte es möglich sein, die Abhängigkeit von U und V durch einen einzigen Exponenten darzustellen.

$$U = \frac{A}{V^n} \quad \text{und} \quad P = P_o - \frac{nA}{V^{n+1}}$$

Einen solchen Versuch gibt die in Abb. 7.5 als gestrichelt eingezeichnete Linie wieder, die mit n = 1/3 oder (n+1) = 4/3 berechnet wurde.

Die größte Abweichung der experimentellen Kurve von der mit n = 1/3 berechneten Kurve tritt in dem Bereich um die Dichte 9.5 g/cm^3 auf (Volumen: 21 cm^3/Mol). In diesem Bereich findet beim Quecksilber der Übergang vom Metall zum Nichtmetall statt. Das durch Kompression bewirkte Freisetzen von Elektronen führt zu einem erhöhten Anstieg in der Kohäsionsenergie.

Unterhalb einer Dichte von 9.4 g/cm^3 wird P_i mit steigendem Volumen langsam kleiner. Die Zahl der frei beweglichen Elektronen nimmt weiter ab, da die für die thermische Anregung der Elektronen notwendige Aktivierungenergie mit zunehmendem Volumen größer wird. Im Rahmen dieses Modells sollte man allerdings erwarten, daß die Isochoren keine Geraden sind, da die thermische Anregung der Elektronen eine Temperaturabhängigkeit von $(\partial U/\partial V)_T$ ergeben sollte. Wie jedoch schon erwähnt, wird eine Krümmung der Isochoren nicht beobachtet, was allerdings auch an dem relativ kleinen Temperaturbereich liegen kann.

In den Abb. 7.6 und 7.7 sind die aus den P-V-T-Daten abgeleiteten Kompressibilitäten $\varkappa_T$ und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p für reines Quecksilber als Funktion der Dichte aufgetragen. Beide Größen steigen

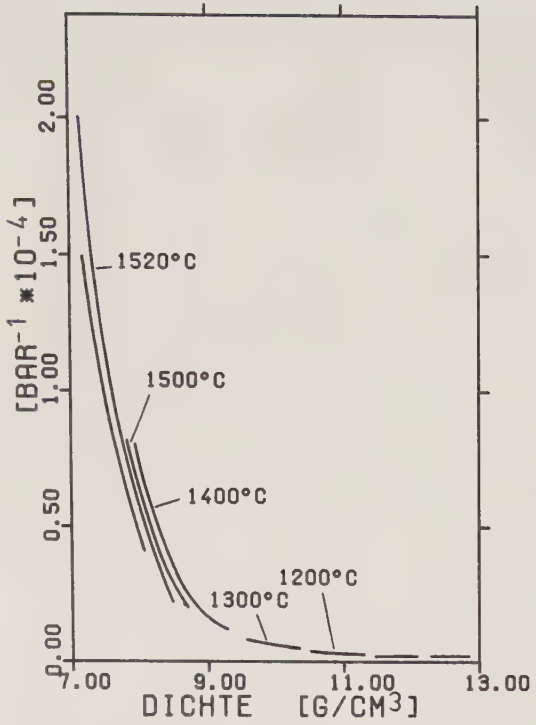


Abb. 7.6 Kompressibilität χ_T des reinen Quecksilbers (Isothermen)

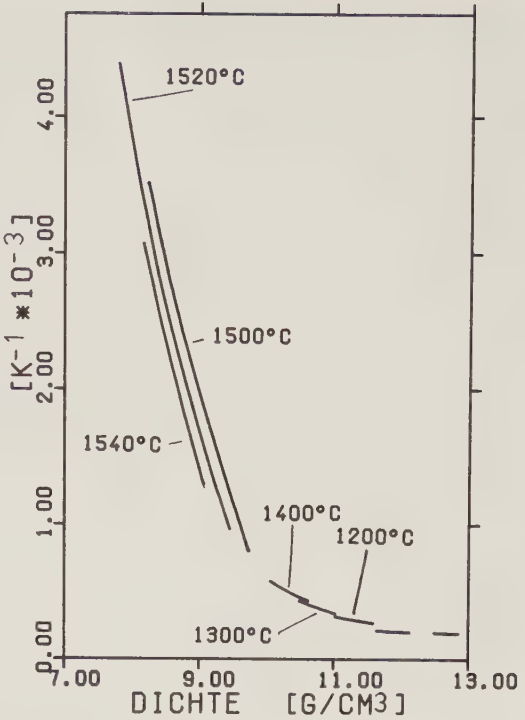


Abb. 7.7 Thermischer Ausdehnungskoeffizient (Quecksilber, Isothermen)

im Bereich um die Dichte 9.5 g/cm^3 stark an. Das Verhalten der Kompressibilität soll nun im Rahmen des verwendeten Modells diskutiert werden.

Die Kompressibilität

$$\varkappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (7.8)$$

ergibt sich zusammen mit den Beziehungen (7.6) und (7.1) zu

$$\varkappa_T = -1/\left(T\cdot V\cdot\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T - V\cdot\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T\right), \qquad (7.9)$$

d.h. sie ist erstens durch die erste Ableitung des Hartkugeldrucks nach dem Volumen und zweitens durch die zweite Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen bestimmt. Im interessierenden Dichtebereich sind beide Terme, d.h. sowohl $V\cdot T\cdot(\partial^2 S/\partial V^2)_T$ wie auch $V\cdot(\partial^2 U/\partial V^2)_T$, negativ, wobei der Entropieterm immer absolut größer ist als der zweite Term. Bis herab zur Dichte von 9.5 g/cm^3 bleibt der Nenner immer groß ($\varkappa_T = 8\cdot10^{-5}$ bar^{-1}), wobei der zwischen ϱ = 13.0 und 12.4 g/cm^3 große Wert von $V\cdot(\partial^2 U/\partial V^2)_T$ durch die starke Abnahme des Hartkugeldurchmessers mit dem Volumen kompensiert wird (Abb. 7.3).

Wie aus Abb. 7.5 ersichtlich, wird im Bereich zwischen 12.2 und 11.7 g/cm^3 (V: 16.5 bis 18.2 cm^3/Mol) die zweite Ableitung der Energie nach dem Volumen sehr klein oder sogar Null. In diesem Bereich wird die Kompressibilität im wesentlichen durch den Hartkugelterm bestimmt. Unterhalb einer Dichte von 11 g/cm^3 wird $-V\cdot(\partial^2 U/\partial V^2)$ langsam größer und wirkt dem Hartkugelterm entgegen. Da dieser dem Betrag nach kleiner wird (Minimum im Hartkugeldurchmesser), wirken beide auf einen Anstieg der Kompressibilität hin. Im Bereich unterhalb einer Dichte von 10 g/cm^3 hat $-V\cdot(\partial^2 U/\partial V^2)$

seine größten Werte. Dadurch und durch die gleichzeitige Zunahme des Hartkugeldurchmessers (Abb. 7.3) wird der Nenner in (7.9) rasch keiner: Die Kompressibilität steigt stark an. Dieser Anstieg der Kompressibilität mit abnehmender Dichte in Richtung auf die kritische Dichte von 5.3 g/cm^3 hin beginnt in einer reduzierten Darstellung bei Dichten zwischen 1.8 und 2.0. In diesem Bereich wird auch bei den sogenannten normalen Flüssigkeiten, etwa den Edelgasen, der Beginn des Anstiegs der Kompressibilität in Richtung auf die kritische Dichte hin beobachtet.

7.2. Leitfähigkeit des reinen Quecksilbers und der Amalgame

Die in dieser Arbeit durchgeführte simultane Messung von elektrischer Leitfähigkeit und Dichte sowohl an reinem Quecksilber wie auch an Amalgamen ermöglicht es zum ersten Mal, die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei konstanter Dichte mit ausreichender Genauigkeit zu ermitteln. Dazu werden die aus den Isothermen der Leitfähigkeit (einige von ihnen sind in Abb. 7.1 dargestellt) bei konstanter Dichte entnommenen Werte gegen die Temperatur aufgetragen und daraus der Temperaturkoeffizient $(\partial \ln \sigma / \partial T)_V$ bestimmt. Dabei wird angenommen, daß der Temperaturkoeffizient innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs temperaturunabhängig ist. In Abb. 7.2 ist der Temperaturkoeffizient als Funktion der Dichte aufgetragen. Er ist für Dichten größer als 9.6 g/cm^3 nahezu konstant mit einem Wert von ungefähr 10^{-3} K^{-1}. Zwischen 9.6 und 8.4 g/cm^3 ist ein relativ geringes Ansteigen zu beobachten. Für Dichten kleiner als 8.4 g/cm^3 wird $(\partial \ln \sigma / \partial T)_V$ dann rasch größer mit abnehmender Dichte. Dieser Anstieg des

Temperaturkoeffizienten für Dichten kleiner als 8.4 g/cm^3 ist in sehr guter Übereinstimmung mit der von R. Schmutzler (L20,L38) gemachten Beobachtung, daß die Thermokraft und die Leitfähigkeit des Quecksilbers für Dichten kleiner als 8 g/cm^3 mit den für Halbleiter gültigen Gleichungen beschrieben werden können. Insbesondere ist die Beziehung

$$\ln \sigma = \frac{e}{k} \cdot S + \text{konst.}$$

für Dichten kleiner als 8 g/cm^3 gültig.

Im folgenden soll versucht werden, die Dichte-, Temperatur- und Konzentrationabhängigkeit der Leitfähigkeit des Quecksilbers und der Amalgame mit einem im wesentlichen von Mott (L64) entwickelten Modell zu beschreiben.

Wie aus den Abb. 7.1 und 7.2 ersichtlich und auch schon zu Anfang des Kap. 7 erwähnt, lassen sich drei Dichtebereiche für das Leitfähigkeitverhalten unterscheiden:
1) Ein metallischer Bereich ($\sigma > 1500\,\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $L > a$ (L = mittlere freie Weglänge der Elektronen, a = mittlerer zwischenatomarer Abstand)) für Dichten größer als 10.5 g/cm^3.
2) Ein Übergangsbereich ($1500 > \sigma > 200\,\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) für Dichten zwischen 8.6 g/cm^3 und 10.5 g/cm^3.
3) Ein nichtmetallischer "halbleitender" Bereich ($\sigma < 200\,\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) für Dichten kleiner als 8.6 g/cm^3.

Im metallischen Bereich hat die Hall-Konstante einen dem freien Elektronenmodell entsprechenen Wert (L22,L62). Die elektrische Leitfähigkeit kann mit Hilfe des von Ziman und Faber entwickelten "Nearly-free-Electron-Model" (L56,L58,L30) beschrieben werden.

Für die Leitfähigkeit gilt dann:

$$\sigma = \frac{S_F \cdot e^2 \cdot L}{12 \cdot \pi^3 \cdot h} \qquad (7.10)$$

(S_F = Fermifläche entsprechend dem freien Elektronenmodell, e = Elementarladung, L = mittlere freie Weglänge). Dieses Modell kann nur so lange gültig sein, wie die mittlere freie Weglänge L größer als der reziproke Fermivektor $1/k_F$ (ungefähr gleich dem mittleren zwischenatomaren Abstand a) ist. Letztere Bedingung ist im Übergangsbereich (2) nicht mehr gültig.

Von Mott wurde angenommen, daß sich in diesem Bereich ein Minimum in der Zustandsdichte N(E) ausbildet, das - wie schon erwähnt - durch die mit abnehmender Dichte kleiner werdende Überlappung des 6s- Valenzbandes und des 6p- Leitungsbandes entsteht. Für Quecksilber liegt die Fermienergie in der Nähe oder innerhalb dieses Minimums in N(E). Für die Leitfähigkeit wurde von Mott folgender Ausdruck angegeben (L55):

$$\sigma = \frac{S_F \cdot e^2 \cdot L \cdot g^2}{12 \cdot \pi^3 \cdot h} \qquad (7.11)$$

mit $g = N(E_F)/N(E_F)_{frei}$.
Die mittlere freie Weglänge wird in dieser Gleichung gleich dem mittleren zwischenatomaren Abstand $a \approx N^{-1/3}$ gesetzt.

Für den Bereich niedriger Dichten und Leitfähigkeiten (3) wird angenommen, daß die Elektronenzustände im Bereich des Minimums der Zustandsdichte N(E) nicht frei, sondern lokalisiert sind (L54,L55) (vgl. Seite 65). In diesem Bereich sollte die Leitfähigkeit eine größere positive Temperaturabhängigkeit zeigen, da die Elektronen thermisch von der Fermienergie über den Bereich lokalisierter

Zustände hinweg in freie Zustände angeregt werden müssen. Wenn E_c die Energie ist, die den Bereich lokalisierter Zustände von dem freier Zustände abgrenzt, dann ist die Leitfähigkeit bei konstanter Dichte gegeben durch:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{(E_c - E_F)}{k \cdot T}\right) \qquad (7.12)$$

In Abb. 7.8 sind die aus einer Auftragung des Logarithmus von σ gegen die reziproke Temperatur erhaltenen Werte für $E_o = E_c - E_F$ aufgetragen. Dabei wurde zunächst die Annahme gemacht, daß die Größe $(E_c - E_F)$ unabhängig von der Temperatur ist. Es zeigt sich jedoch, daß diese

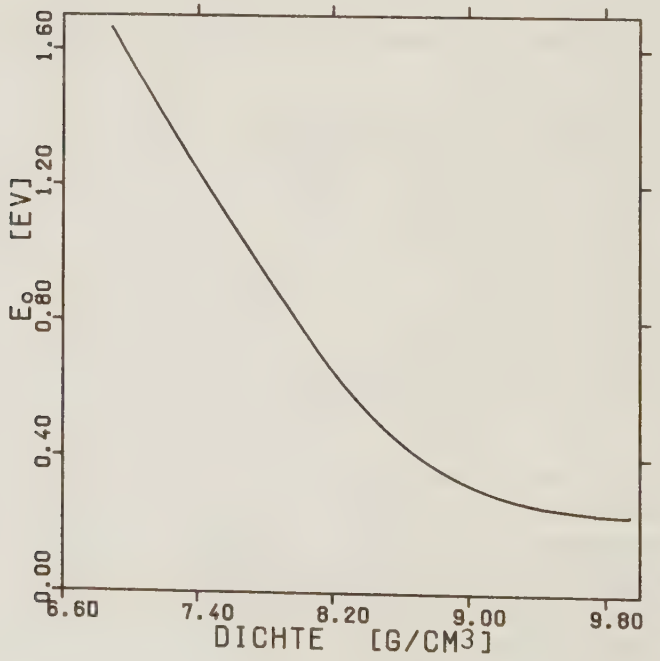


Abb. 7.8 E_o als Funktion der Dichte

Annahme nicht zulässig ist, da für σ_o Werte in der Größenordnung zwischen 10^4 und 10^6 gefunden werden. Von Mott wurde der Wert für σ_o aber zwischen 100 und 500 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ abgeschätzt (I64). Für einige Substanzen wurden sogar Werte kleiner als 100 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ beobachtet. Wählt man ein (E_c-E_F), das linear von der Temperatur abhängt, z.B.

$$(E_c-E_F) = E_o - \beta T , \qquad (7.13)$$

so führt die Auftragung von $\ln\sigma$ gegen $1/T$ auch zu einer Geraden. Die Steigung der Geraden beträgt dann E_o/k, und der Schnittpunkt mit der σ - Achse liegt bei $C = \sigma_o \cdot \exp(\beta/k)$. Die großen Werte für C zwischen $10^4\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ und $10^6\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ können also durch den Faktor $\exp(\beta/k)$ hervorgerufen werden.

Allerdings ist es nicht möglich, ohne Kenntnis von σ_o einen Wert für β allein aus der Temperaturabhängigkeit zu erhalten. Jedoch bieten die Thermospannungen, die von Schmutzler (L20) gemessen wurden, eine Möglichkeit Werte für β zu bestimmen. Für $(E_c-E_F) \geq 4kT$ ($kT \simeq 0.15$ eV bei T = 1500°C) und unter der Annahme reinen Elektronentransports gilt nach Cutler und Mott (L26) für die Thermokraft S:

$$S = -\frac{k}{e}\cdot\frac{E_c-E_F}{k\cdot T} + 1 = -\frac{k}{e}\left[\frac{E_o}{kT} - \frac{\beta}{k} + 1\right]. \qquad (7.14)$$

Tabelle 7.1

$\exp(\beta/k)$	Dichte (g/cm^3)	- S ($\mu V/K$)	β (eV/K)	σ_o ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	E_o (eV)
6260	6.8	220	$7.53\ 10^{-4}$	140	1.73
2530	7.2	200	$6.75\ 10^{-4}$	110	1.43
464	7.6	160	$5.29\ 10^{-4}$	140	1.08
62	8.0	130	$3.56\ 10^{-4}$	180	0.72

In Tabelle 7.1 sind für 4 Quecksilberdichten die aus den S- Werten (L20) mit Hilfe von (7.14) ermittelten Werte für β , $\exp(\beta/k)$ und $\sigma_o = C/\exp(\beta/k)$ aufgetragen. Die E_o- Werte wurden entsprechend Abb. 7.8 in (7.14) eingesetzt. Man sieht, daß für $\exp(\beta/k)$ Werte zwischen 10 und 10^4 erhalten werden. Die daraus resultierenden Werte für σ_0 fallen in den von Mott abgeschätzten Bereich. Auch die Werte für β liegen in der gleichen Größenordnung wie für andere halbleitende Substanzen (As_2Se_3: $\beta = 10^{-3}$, $As_2Se_3Tl_2Te$: $\beta = 4.05\ 10^{-4}$, L64).

Im folgenden soll nun der Einfluß der Zugabe von Exzesselektronen im halbleitenden und im Übergangsbereich vom Metall zum Nichtmetall an Hand der Leitfähigkeiten des reinen Quecksilbers und der Amalgame diskutiert werden.

Im halbleitenden Bereich ist die Zustandsdichte N(E) in der Nähe der Fermienergie klein. Die zur elektrischen Leitung nötige Aktivierungsenergie wurde entsprechend Abb. 7.8 zu relativ hohen Werten ($\simeq$ 1.7 eV bei ϱ = 6.8 g/cm^3) ermittelt. In Abb. 7.1 sind neben den Isothermen des natürlichen Logarithmus von σ gegen die Massendichte des reinen Quecksilbers auch einige Isothermen von ln σ für die Amalgame mit 0.808 At-% bzw. 2.846 At-% Indium aufgetragen. Die Zugabe von Indium bewirkt einen Anstieg der Leitfähigkeit bei konstanter Massendichte. Um diesen Anstieg quantitativ diskutieren zu können, müssen zunächst die beiden folgenden Effekte berücksichtigt werden:

1) Die Teilchendichte (Anzahl der Teilchen pro cm^3) ist bei gleicher Massendichte für das Amalgam höher als für das Quecksilber, d.h. das Volumen pro Teilchen ist bei gleicher Massendichte im Amalgam kleiner als im Queck-

silber.

2) Die Temperaturen in Abb. 7.1 sind bei gleicher Teilchendichte für das Quecksilber niedriger als für das Amalgam. Für einen Vergleich der Leitfähigkeiten müssen diese also zunächst auf gleiche Teilchendichte und gleiche Temperaturen umgerechnet werden. In Tabelle 7.2 sind für drei Dichten des Amalgams mit 0.808 At-% Indium die Werte für $\ln \sigma$ zusammen mit den korrigierten Werten für reines Quecksilber aufgetragen. Die Temperaturkorrektur erfolgte mit Hilfe des in Abb. 7.2 aufgetragenen Temperaturkoeffizienten.

Tabelle 7.2

Dichte (g/cm^3)	Temp. (^oC)	$\ln \sigma$ Amalgam	$\ln \sigma$ Hg	$\Delta(E_c-E_F)$ (eV)
6.8	1600	3.30	3.01	0.047
7.6	1600	4.70	4.46	0.040
8.4	1580	5.70	5.51	0.019

Unter der Annahme, daß sich die Form der Zustandsdichte N(E) durch die Zugabe von relativ kleinen Mengen Indium nicht ändert, kann man aus der Differenz der Leitfähigkeiten eine formale Erhöhung der Fermienergie E_F oder eine Abnahme von (E_c-E_F) durch Zugabe von Exzesselektronen berechnen. Mit

$$\ln \sigma = - \frac{(E_c-E_F)}{k \cdot T} + \ln \sigma_o$$

erhält man

$$\ln \sigma_{Hg} - \ln \sigma_{Amalgam} = \frac{\Delta(E_c-E_F)}{k\ T} \quad . \qquad (7.15)$$

Die mit (7.15) errechneten Werte für $\Delta(E_c-E_F)$ sind ebenfalls in Tabelle 7.2 eingetragen.

Man sieht, daß $\Delta(E_c-E_F)$ bei steigender Dichte rasch kleiner wird, was in Übereinstimmung mit der Tatsache ist, daß bei Erhöhung der Dichte die Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ größer wird.

Im Übergangsbereich vom Metall zum Halbleiter wird die Leitfähigkeit, wie schon weiter oben erläutert, wesentlich durch den Faktor $g = N(E_F)/N(E_F)_{frei}$ bestimmt. g kann auf mehrere Arten bestimmt werden, z.B. aus der gemessenen Leitfähigkeit mit Hilfe von Gleichung (7.11) oder auch durch Messung des Halleffekts (L22). Unter der gleichen Voraussetzung, wie sie schon für den halbleitenden Bereich gemacht wurde, daß sich nämlich die Form der Zustandsdichte N(E) durch die Zugabe von relativ wenig Indium nicht ändert, kann aus dem von Schmutzler angegebenen Thermokraftparameter (L38) und der Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zugabe von Indium der Faktor g ausgerechnet werden. Der Thermokraftparameter X ist gegeben durch:

$$X = \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial \ln E}\right)_{E=E_F} = -\frac{3eS\cdot E_F}{\pi^2 k^2 \cdot T} \quad . \tag{7.16}$$

Aus der Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zugabe von Indium kann man $(\partial \ln \sigma / \partial N)$ (N = Anzahl der Elektronen) ermitteln. Mit den Werten für X und den in dieser Arbeit ermittelten Werten für $(\partial \ln \sigma / \partial N)$ erhält man:

$$\left(\frac{\partial \ln E}{\partial N}\right)_{E=E_F} = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial N} \cdot \frac{1}{X} \quad . \tag{7.17}$$

Der Vergleich von $(\partial \ln E/\partial N)_{E=E_F}$ mit den Werten von $(\partial \ln E/\partial N)^{frei}_{E=E_F}$, wie sie sich für das freie Elektronenmodell ergeben, liefert den Faktor g mit:

$$g = \left(\frac{\partial \ln E}{\partial N}\right)_{E=E_F} \Big/ \left(\frac{\partial \ln E}{\partial N}\right)^{frei}_{E=E_F} \quad . \tag{7.18}$$

Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 7.3 zum Vergleich mit den aus der Leitfähigkeit und dem Halleffekt ermittelten zusammengestellt.

Tabelle 7.3

g - Faktor, erhalten aus					
$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial N}$	σ	σ	σ	Hall-	
diese Arbeit	Schmutzler (L38)	Hensel (L2)	diese Arbeit	effekt (L22)	Dichte (g/cm^3)
0.29	0.41	0.37	0.39	0.40	9.3
0.40	0.50	0.51	0.49	0.54	9.6
0.60	0.65	0.58	0.63	0.67	10.0
0.91	0.83	0.91	0.89	0.95	11.0

Es werden dabei die Leitfähigkeiten des Amalgams mit 2.846 At-% Indium zusammen mit den auf gleiche Teilchendichte und Temperatur korrigierten Leitfähigkeiten des reinen Quecksilbers benutzt. Die Übereinstimmung ist relativ gut,und es scheint gerechtfertigt, die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zugabe von Indium mit einer einfachen Erhöhung der Fermienergie E_F durch die größere Anzahl von Valenzelektronen zu erklären. Allerdings gilt dies sicher nur für Amalgame mit geringer Indiumkonzentration.

7.3. Einfluß von Indium auf die P-V-T-Daten

In Kap. 7.2 wurde der Einfluß der Zugabe von Indium zu Quecksilber auf die Leitfähigkeit und auf den Metall-Nichtmetallübergang diskutiert. Es wurde gezeigt, daß sich der Leitfähigkeitsanstieg bei konstanter Dichte innerhalb der Meßgenauigkeit durch ein einfaches Ver-

schieben der Fermienergie zu höheren Werten erklären läßt. Der drastische Anstieg der Leitfähigkeit bei konstantem Druck und konstanter Temperatur für Temperaturen über 1400°C, wie er schon von Zillgitt (L34) beobachtet wurde, ist also auf eine starke Erhöhung der Dichte zurückzuführen. Dieser Effekt soll im folgenden diskutiert werden.

In der Thermodynamik werden Mischungen im allgemeinen durch ihre extensiven Mischungsgrößen

$$\Delta Y^M = Y^M - Y^o$$

mit $$Y^o = x_A Y_A + x_B Y_B + \ldots . \qquad (7.19)$$

($Y_A, Y_B, \ldots$ = extensive Größe der reinen Komponenten wie z.B. G = freie Enthalpie oder V = Volumen) beschrieben. Bei einer idealen Mischung sind alle entropieunabhängigen Mischungsgrößen Null (z.B. $\Delta V^M = 0$). Das partielle molare Volumen ist für ideale Mischungen:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V^M}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V^M_{ideal}}{\partial n_i}\right)_{T,P} = V_i ,$$

d.h. es ist gleich dem Molvolumen der reinen Substanz. Reale Mischungen werden durch ihre Exzessgrößen (z.B. $\Delta V^{Ex} = V^M - V^M_{ideal}$) gekennzeichnet. Für das partielle molare Volumen realer Mischungen gilt:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V^M}{\partial n_i}\right) = \left(\frac{\partial (\Delta V^{Ex})}{\partial n_i}\right) + \left(\frac{\partial V^M_{ideal}}{\partial n_i}\right)$$

$$= \frac{\partial (\Delta V^{Ex})}{\partial n_i} + V_i \quad . \qquad (7.20)$$

Im folgenden wird das Verhalten des Exzessvolumens ΔV^{Ex} und des partiellen molaren Volumens des Indiums diskutiert.

Bei 20°C und 1 bar verhält sich das Mischungsvolumen des Indiumamalgams annähernd ideal, d.h. $V^M \simeq V^M_{ideal}$, und ΔV^{Ex} ist sehr klein. In Abb. 7.9 ist der Verlauf von ΔV^{Ex} für das Amalgam mit 2.846 At-% Indium als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck dargestellt. Für die Berechnung von ΔV^{Ex} wurde für alle Temperaturen das Volumen des Indiums am Schmelzpunkt genommen. Dies ist bei der Größe der Effekte erlaubt, da die Indiumkonzentration nur gering ist. Im Bereich zwischen 400°C und 1200°C nimmt das Exzessvolumen langsam zu negativeren Werten hin ab. Ein Druckeffekt ist hier noch nicht zu beobachten, d.h. die Isothermen des Quecksilbers und des

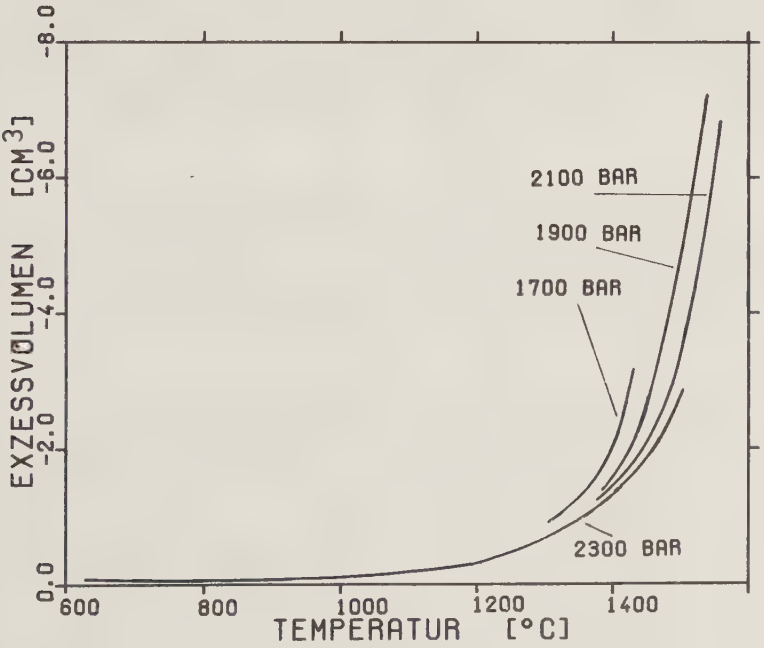
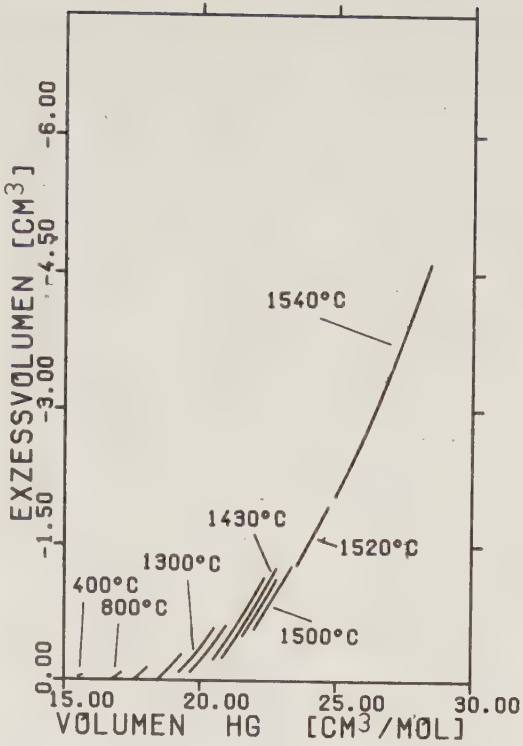


Abb. 7.9 Exzessvolumen des Amalgams mit 2.846 At-% Indium als Funktion der Temperatur

Amalgams verlaufen noch annähernd parallel. Ab 1200°C ist ein Druckeffekt und ein stärkeres Abfallen des Exzessvolumens zu beobachten; bei 1400 - 1500°C wird das Exzessvolumen sehr stark negativ. Dieser starke Abfall des Exzessvolumens zu großen negativen Werten erfolgt im Bereich einer Dichte für das reine Quecksilber von 9.5 g/cm^3. Dies ist ersichtlich aus Abb. 7.10, wo die Isothermen des Exzessvolumens für die Amalgame mit 0.808 At-% Indium und mit 2.846 At-% Indium gegen das Volumen des reinen Quecksilbers aufgetragen sind. Die wesentlichen Änderungen beginnen bei einem Volumen von 21 cm^3/Mol, d.h. im Dichtebereich des Metall- Nichtmetallübergangs. Offensichtlich wirken sich die zusätzlichen Elektronen stabilisierend auf den metallischen Zustand aus, so daß die Amalgame noch bei Temperaturen und Drücken metallisch und damit "dichter" bleiben, bei denen das reine Quecksilber schon relativ expandiert ist.

Ein weiterer Hinweis auf diese Stabilisierung des metallischen Zustands ergibt sich aus dem Binnendruck der Amalgame (P_i in den Tabellen 6.6 und 6.7). Die Werte von P_i sind für die Amalgame, vor allen Dingen bei dem mit 2.846 At-% Indium, größer als die für Quecksilber.

Wie aus den Abb. 7.6 und 7.10 ersichtlich, zeigen das Exzessvolumen der Amalgame und die Kompressibilität des reinen Quecksilbers einen ähnlichen Verlauf. Einen direkten Bezug der Änderung des Exzessvolumens zur Kompressibilität erhält man durch das partielle Molvolumen der Komponenten. In Abb. 7.11 ist $\bar{V}_{In}$ für $x_{In} \rightarrow 0$ bei T = 1500°C gegen den Druck aufgetragen.Es ist ein deutliches Ansteigen von $\bar{V}_{In}$ zu beobachten, wenn man sich dem kritischen Druck des reinen Quecksilbers annähert. Dies stimmt mit der aus der Thermodynamik bekannten Tatsache überein, daß die partiellen Molvolumen bei Annäherung an den kritischen Punkt gegen unendlich gehen (L44,L68).



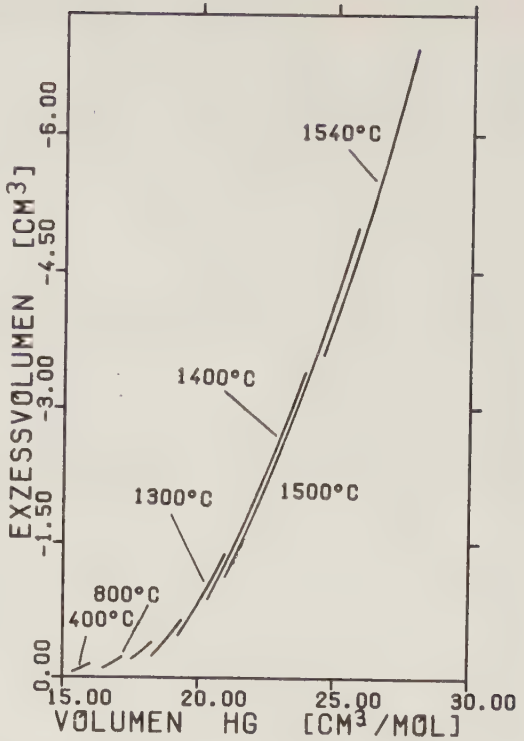


Abb. 7.10 Exzessvolumen der Amalgame mit 0.808 und 2.846 At-% Indium als Funktion des Volumens (Isothermen)

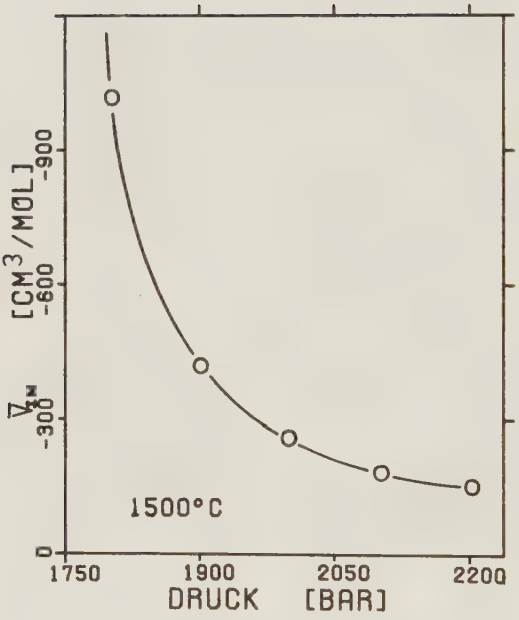


Abb. 7.11
Partielle Molvolumen des Indiums bei $x_{In} \to 0$

Aus der Definitionsgleichung $\bar{V}_{In} = (\partial V / \partial n_{In})$ erhält man

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial n_{In}} = 1 + \frac{n_{Hg}}{n_{In} + n_{Hg}} \cdot \chi_T^{Hg} \frac{\partial P}{\partial x_{In}} \quad . \qquad (7.21)$$

Für $\lim_{n_{In} \to 0} \frac{n_{Hg}}{n_{In} + n_{Hg}} = 1$ ergibt sich für das durch das Volumen der Mischung geteilte partielle Molvolumen bei $x_{In} \to 0$

$$\frac{1}{V} \cdot \bar{V}_{In} = 1 + \chi_T^{Hg} \cdot \frac{\partial P}{\partial x_{In}} \quad . \qquad (7.22)$$

In Abb. 7.12 ist $\bar{V}_{In}/V$ gegen die Kompressibilität des

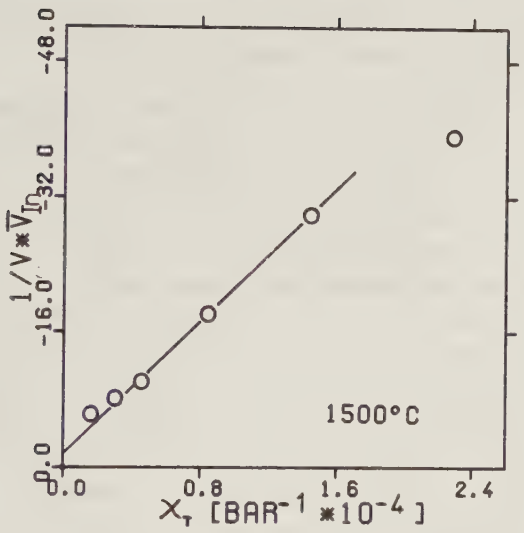


Abb. 7.12
Partielles Molvolumen des Indiums bei $x_{In} \rightarrow 0$ gegen χ_T^{Hg}

reinen Quecksilbers aufgetragen. Die Punkte liegen mit Ausnahme derjenigen bei der kleinsten und bei der größten Kompressibilität auf einer Geraden. Die Steigung der Geraden beträgt $m = (\partial P/\partial x_{In})_{V,T} = -1.8 \cdot 10^5$. Dies bedeutet, daß $(\partial P/\partial x_{In})_T$ in dem Dichtebereich zwischen 7.5 g/cm^3 und 8.5 g/cm^3 bei einer Temperatur von 1500°C nicht stark von der Dichte abhängt.

Wie aus Abb. 6.1 zu ersehen ist, ändert sich die Kompressibilität des reinen Quecksilbers entlang der 1500°C - Isothermen im Bereich der Dichte 8.5 g/cm^3 sehr stark. Dies bedeutet, daß man entlang dieser Isothermen bei Dichtesteigerung rasch zu sehr hohen Absolutwerten im Druck kommt. Es ist plausibel, anzunehmen, daß entsprechend des höheren Absolutwertes des Drucks auch $(\partial P/\partial x_{In})$ ansteigt. Dies erklärt das Abweichen des untersten Punktes in Abb. 7.12 von der Geraden zu höheren Werten hin.

Aus Abb. 7.12 wurde für $(\partial P/\partial x_{In})$ ein mittlerer Wert von - 180000 bar ermittelt. Es soll nun dieser Wert im Zusammenhang mit den P-V-T-Daten diskutiert werden.

In den Tabellen 6.1 und 6.2 sind die Isochorengleichungen für reines Quecksilber und das Amalgam mit 0.808 At-% Indium aufgelistet. In Tabelle 7.4 sind die Drücke, die mit diesen Gleichungen für die Dichten 8.0 und 8.4 g/cm^3 ausgerechnet wurden, eingetragen. Aus den Differenzen der Drücke bei konstanter Dichte wurde $(\Delta P^{exp}/\Delta x_{In})$ berechnet. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 7.4 eingetragen.

Tabelle 7.4

Dichte (g/cm^3)	P_{Hg} (bar)	$P_{(0.808\ At-\%)}$ (bar)	$\frac{\Delta P^{exp}}{\Delta x_{In}}$ (bar)
8.0	1941	1648	- 36260
8.4	2046	1740	- 37871

Es ist zu sehen, daß die Werte, die für $(\Delta P^{exp}/\Delta x_{In})$ erhalten werden, ungefähr um einen Faktor 5 niedriger liegen als der aus Abb. 7.12 erhaltene Wert für $(\partial P/\partial x_{In})$. Allerdings wird der Verlauf von $(\partial P/\partial x_{In})$ mit der Dichte richtig wiedergegeben (größere Dichten entsprechen größeren $(\partial P/\partial x_{In})$- Werten).
Die Abweichung im Absolutwert um einen Faktor 5 kann durch die Annahme erklärt werden, daß $(\partial P/\partial x_{In})$ stark von x_{In} abhängt und für $x_{In} \to 0$ sehr groß wird. Allerdings läßt sich im Augenblick aus den vorliegenden Daten $(\partial P/\partial x_{In})$ bei $x_{In} = 0$ nicht bestimmen. Hierzu und um den bei der Bestimmung von $\bar{V}_{In}$ notwendigerweise auftretenden relativ großen Fehler zu verringern, sind weitere Messungen an Amalgamen mit kleiner Indiumkonzentration nötig.

VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN

1) Metallwerke Plansee, Reutte/ Tirol, Österreich
2) Friedrichsfeld GmbH, Frankfurt
3) Lingner und Fischer, Bühl
4) N.V.Dow Corning S.A. Belgien
5) W.C.Heraeus GmbH, Hanau
6) American Instrument Company, Silver Spring/Maryland, USA
7) Burster Präzisionsmeßtechnik, Gernsbach
8) Heise Bourdon Tube Comp., Newton/ Connecticut, USA
9) Wayne Kerr, Wilmot Breeden Electronics Ltd, Burnham, England
10) Keithley Instruments GmbH, München
11) Messer Griesheim GmbH, Frankfurt

LITERATURVERZEICHNIS

1) U.Schindewolf, Angew. Chem., 80, 165 (1968)

2) J.Jortner u. R.Kestner (Editors), Electrons in fluids, Springer - Verlag, Heidelberg, 1973

3) H.R.Bronstein u. M.Bredig, J.Am.Chem.Soc., 80, 2077 (1958)

4) R.H.Arendt u. N.H.Nachtrieb, J.Chem.Phys., 53, 3085 (1970)

5) R.W.Schmutzler, H.Hoshino, R.Fischer u. F.Hensel, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 80, 107 (1976)

6) F.Hensel, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 80, 786 (1976)

7) R.W.Schmutzler u. F.Hensel, J.Non-Cryst.Solids, 8, 718 (1972)

8) R.G.Ross u. D.A.Greenwood, Prog.Mater.Sci., 14, 173 (1969)

9) F.Hensel, Canadian J.Chem., 55, 2225 (1977)

10) P.Y.Achener et al., Project General Corp. Nucl. Div., Research Rep. AGN-8195, San Ramon, Calif., 1968

11) G.Franz, Diplomarbeit Marburg 1977

12) H.P.Pfeifer, W.Freyland u. F.Hensel, Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 80, 716 (1967)

13) H.P.Pfeifer, Dissertation Marburg 1977

14) W.F.Freyland u. F.Hensel, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 76, 347 (1972)

15) W.F.Freyland u. F.Hensel, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 76, 16 (1972)

16) V.Crisp u. N.E.Cusack, Phys.Lett., 28 A, 712 (1969)

17) D.R.Postill, R.G.Ross u. N.E.Cusack, Adv.Phys., 16, 493 (1967)

18) C.C.Bradley, Phil.Mag., 8, 1535 (1963)

19) R.Schmutzler u. F.Hensel, Phys.Lett., 27, 587 (1968)

20) R.Schmutzler u. F.Hensel, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 76, 531 (1972)

21) H.v.Tippelskirch, E.U.Frank u. F.Hensel, Ber. Bunsenges.phys.Chem., 79, 889 (1975)

22) U.Even u. J.Jortner, Phil.Mag., 25, 715 (1972)

23) U.El-Hanany u. W.W.Warren, Phys.Rev.Letters, 34, 1276 (1975)

24) F.Hensel, J.of Non Cryst.Solids, 4, 179 (1970)

25) H.Overhoff, H.Uchtmann u. F.Hensel, J.Phys.F, Metal Phys., 6, 523 (1976)

26) M.Cutler, Academic Press, New York (1977)

27) I.K.Kikoin u. A.P.Senchenkov, Order of Lenin Institute of Atomic Energie im I.V.Kurchatov (Moscow 1967)

28) N.E.Cusack, private Mitteilung

29) F.Hensel u. E.U.Frank, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 70, 1154 (1966)

30) J.M.Ziman, Phil.Mag., 6, 1013 (1961)

31) P.W.Anderson, Comments on sol.State Phys., 2, 193, (1970)

32) O.J.Kleppa, M.Kaplan u. C.E.Thalmayer, J.phys.Chem., 65, 843 (1961)

33) U.Even u. J.Magen, J.of Phys.E, 7, 902, (1975)

34) M.Zillgitt, R.W.Schmutzler und F.Hensel, Phys. Lett., 39 A, 419 (1972)

35) A.Kempf, Diplomarbeit, Marburg (1977)

36) P.W.Anderson, Phys.Rev., 109, 1492 (1958)

37) E.Thiele, J.chem.Phys., 39,474 (1963)

38) R.Schmutzler, Dissertation, Karlsruhe (1971)

39) H.Renkert, Dissertation, Karlsruhe (1969)

40) R.Evans, Lecture presented at ASI- NATO- SCHOOL on Microscopic Structure and Dynamics of Liquids, Corsica (1977)

41) B.Widom, J.chem.Phys., 46, 3324 (1967)

42) P.Ascarelli u. R.J.Harrison, Phys.Rev.Lett., 22(9), 385, (1969)

43) D.A.Young u. B.J.Alder, Phys.Rev.A, 3(1), 364 (1971)

44) J.C.Wheeler, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 76, 308 (1972)

45) D.A.Young, Technical Information Department, Lawrence Livermore Lab., UCRL - 52352

46) B.Predel, G.Oehme, Z.Metallkde., 65, 525 (1974)

47) J.K.Percus u. G.J.Yewick, Phys.Rev., 110, 1 (1958)

48) N.W.Ashcroft u. J.Lekner, Phys.Rev., 145, 83 (1966)

49) M.Ross u. B.J.Alder, J.chem.Phys., 47, 4129 (1963)

50) J.O.Hirschfelder u. C.F.Curtis, Molecular Theory of Gases, (John Wiley 1966)

52) R.Block, J.B.Suck, W.Freyland, F.Hensel u. W.Gläser, Liquid Metals 126 (1976)

53) C.Kittel, Introduction to Solid State Physics, (John Wiley, New York 1971)

54) N.F.Mott, Phil.Mag., 19, 835 (1969)

55) N.F.Mott, Phil.Mag., 13, 989 (1966)

56) J.M.Ziman, Prinzipien der Festkörpertheorie, (Harri Deutsch, Frankfurt (1975))

57) N.F.Mott u. R.S.Allgaier, Phys.stat.sol., 21, 343 (1967)

58) T.E.Faber, Introduction to the theory of liquid metals, (Cambridge University Press (1972))

59) I.H.Umar, M.Watabe u. W.H.Young, Phil.Mag., 30,957 (1974)

60) N.F.Carnaham u. K.E.Starling, J.chem.Phys., 51, 635 (1969)

61) J.Hafner, J.Phys.F, Metal.Phys., 5, 1439 (1975)

62) U.Even u. J.Jortner, Phys.Rev.Letters, 28, 31 (1972)

63) R.Schmutzler, private Mitteilungen

64) N.F.Mott u. E.A.Davis, Electronic processes in non- crystalline materials, (Clarendon Press, Oxford (1971))

65) Landolt- Börnstein, (Springer, Berlin (1971))

66) P.H.Bigg, Brit.J.Appl.Phys., 15, 1111 (1964)

67) A.H.Cook, Brit.J.Appl.Phys., 7, 285 (1956)

68) I.R.Krichevskii, E.S.Sokolova u. L.A.Makarevich, Sov.Phys., JETP Letters, 7, 91 (1968)

69) J.H.Hildebrand, M.R.R.Wakham u. R.N.Boyd, J.chem. Phys., 7, 1094 (1939)

70) N.W.Ashcroft u. N.H.March, Proc.Roy.Soc.A, 297, 336 (1967)

71) H.C.Longuet- Higgins u. B.Widom, Molec.Phys., 8, 549 (1964)

72) B.S.Alder u. T.E.Wainwright, J.chem.Phys., 27, 1208 (1957)

Herrn Prof. Dr. F. Hensel danke ich für die Themenstellung, insbesondere jedoch für die vielen Anregungen und Diskussionen, die entscheidend zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, vor allem Herrn Dr. R. Schmutzler und Herrn Dr. W. Freyland, möchte ich für die ständige Bereitschaft, mich bei dieser Arbeit zu unterstützen, meinen Dank aussprechen. Frau Hilde Redslob und Frau Claudia Karaschinski danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern der Werkstätten und allen weiteren Angehöhrigen des Fachbereichs für ihre Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit. Mein besonderer Dank gilt hier Herrn H. Schüssler und Herrn A. Schirmmeister für die schnelle und sorgfältige Anfertigung der Apparaturteile.

L E B E N S L A U F

Götz Schönherr

21.6.49	geboren in Ettlingen als Sohn des Arztes Dr. A. Schönherr und seiner Ehefrau Ingrid, geb. Diermann
1955 - 1960	Volksschule in Ettlingen
1960 - 1963	Gymnasium in Ettlingen
1963 - 1968	Schule Schloß Salem
Juni 1968	Abitur
1968 - 1973	Chemiestudium an der Universität (TH) Karlsruhe
Juni 1970	Diplom- Vorprüfung
Juni 1972	Diplom- Hauptprüfung
bis März 1973	Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Hensel am Institut für physikalische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
August 1973	Beginn der Doktorarbeit am Fach- bereich Physikalische Chemie der Universität Marburg